

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XII.

I. *Experimentaluntersuchung
über den Zusammenhang zwischen Refraction und
Absorption des Lichtes; von E. Ketteler.*

Um das von mir aufgestellte Dispersionsgesetz ausser an durchsichtigen und metallischen Mitteln¹⁾ auch an solchen Mitteln zu prüfen, die, wie die Farbstofflösungen, als partiell durchsichtig bezeichnet werden können, hatte ich schon seit längerer Zeit eine eigene Experimentaluntersuchung vorbereitet. Dieselbe kam während des letzten Septembers zur Ausführung und wurde, sofern die Benutzung von Sonnenlicht unbedingt erforderlich war, durch die damalige lange Reihe wolkenloser sonniger Tage auf das vortheilhafteste unterstützt.²⁾

Nachdem man sich bezüglich der zu verwendenden Lösungen entschieden hatte, wurde jede einzelne derselben, soweit es anging, erstens spectrometrisch und zweitens photometrisch untersucht. Dieses Doppelverfahren ermöglichte die gleichzeitige Construction der Refractionscurve und der Absorptionscurve, die in der That in grössten Verhältnissen gezeichnet und sodann mit den Formeln der Theorie verglichen wurden. Sofern auch die zugehörigen Wellenlängen für die benutzten beiderlei Apparate verschieden waren und gesondert bestimmt werden mussten, so zerfällt die Arbeit im wesentlichen in die zwei grossen Abschnitte

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 363. 1881.

2) Bei den Beobachtungen und Rechnungen assistirte mir Hr. Cand. C. Pulfrich. Da allmählich die Refractionsbestimmungen meine Augen stark angriffen, so hat derselbe, dazu besonders vorbereitet durch eine selbständige, demnächst erscheinende Untersuchung über Absorption, die nothwendigen Messungen am Glan'schen Photometer übernommen und sie bei Lampenlicht ausgeführt.

der Bestimmung der Refractions- und der Extinctionsindices. Ich werde beiden eine kurze Einleitung vorausschicken und allgemeine Schlussfolgerungen folgen lassen.

2. Die in Betracht kommenden Formeln. Was die zu verificirenden Ausdrücke betrifft, so haben dieselben die Gestalt:

$$(I) \quad a^2 - b^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \mathcal{A}^2)}{(\lambda^2 - \mathcal{A}^2)^2 + g^2 \lambda^2}, \quad 2ab = \sum \frac{\mathfrak{D} g \lambda}{(\lambda^2 - \mathcal{A}^2)^2 + g^2 \lambda^2}.$$

Darin ist a der Refractionsindex, $b = k (\lambda/2\pi)$ der Extinctionsindex und k der zugeordnete, aus der photometrischen Messung sich direct ergebende Absorptionscoefficient. D (oderauch $D \mathcal{A}^2 = \mathfrak{D}$) ist die Dispersionsconstante, g die Reibungsconstante und \mathcal{A} ($= \lambda_m$) die charakteristische Wellenlänge des bezüglichen Absorptionsstreifens; das Summenzeichen bezieht sich auf die Zahl derselben.

Variirt dabei die Dichte des Mittels, so soll die Dispersionsconstante \mathfrak{D} derselben nahezu proportional bleiben, während dagegen den Constanten g und λ_m selbst innerhalb weiter Grenzen nur verhältnissmässig geringe Aenderungen zuzulegen sind.

Analog der akustischen Bezeichnung eines einfachen Tones, möge fortan ein Mittel mit einem Absorptionsstreifen als einfach bezeichnet werden. Lässt man aber die Summenzeichen fort, so wird $2ab/\lambda$, und werden genähert auch b und k symmetrisch in Beziehung auf eine Wellenlänge λ_μ , die mit \mathcal{A} und g durch die Relation verknüpft ist:

$$(1) \quad \lambda_\mu^2 = \mathcal{A}^2 - \frac{1}{2} g^2.$$

Einfache Mittel charakterisiren sich sonach durch nahezu symmetrisch verlaufende Absorptionscurven.

Vergegenwärtigt man sich nun etwa die Melde'sche Einteilung der Absorptionsstreifen, und überblickt man die grosse Zahl der von H. W. Vogel in seiner „Practischen Spectralanalyse“ entworfenen Zeichnungen derselben, so erkennt man wohl die grösste Mannigfaltigkeit, nirgends aber absolute Symmetrie. Und sowie das breite Absorptionsband einer Lösung von übermangansaurem Kali bei zunehmender Verdünnung oder bei Steigerung der Dispersivkraft des Beobachtungsapparates sich in schmalere (endlich fünf) Einzel-

streifen sein.
zusammen
nehmen
zugehörig
Beziehungen

(II) {

als die
den A
V

serer
Genau
allgemein
im ge
eines
die an
sorptio
die K
V

länglic
so lässt
Gleich

(2) a^2

wo n^2
Diese
consta

(3)

In
ausser
länglic
Strahl

1) M

streifen zerlegt, so kann man mit Lippich der Ansicht sein, dass wenigstens alle unregelmässigen Absorptionscurven zusammengesetzter Natur seien. Denkt man sich ihre einzelnen Elemente in continuirlicher Folge und supponirt die zugehörigen \mathfrak{D} und g als Functionen von λ , so erscheinen die Beziehungen:

$$(II) \begin{cases} a^2 - b^2 - 1 = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} d\lambda, & 2ab = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{D} g \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} d\lambda, \\ \mathfrak{D} = \varphi(\lambda), & g = \chi(\lambda), \end{cases}$$

als der analytische Ausdruck dieser kaum mehr abzuwehrenden Anschauung.

Wenngleich die hier besprochenen Verhältnisse bei unserer absoluten Unkenntniss der Functionen \mathfrak{D} und g die Genauigkeit des rechnenden Theiles der Untersuchung im allgemeinen erschweren, so sind doch Farbstoffe bekannt, die im gelösten Zustand wenigstens genähert den Kennzeichen eines einfachen Mittels entsprechen. Ich rechne dahin die anscheinend seltenen Fuchsinpräparate mit einem Absorptionsstreifen, ferner Anilinblau und vor allem das durch die Kundt'schen Arbeiten so bekannt gewordene Cyanin.

Wird aber ein einfacher Farbstoff in einem als hinlänglich durchsichtig vorausgesetzten Lösungsmittel gelöst, so lässt sich in Rücksicht auf einen früheren Aufsatz¹⁾ den Gleichungen (I) die Form geben:

$$(2) \quad a^2 - b^2 - 1 = n^2 - 1 + \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}, \quad 2ab = \frac{\mathfrak{D} g \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2},$$

wo $n^2 - 1$ die brechende Kraft des Lösungsmittels bedeutet. Diese letztere ist dann darstellbar durch einen der vierconstantigen Ausdrücke:

$$(3) \quad n^2 - 1 = \frac{A}{\lambda^2 + B} + \frac{C}{\lambda^2 - D} = -\Re \lambda^2 + \mathfrak{A} + \frac{\mathfrak{B}}{\lambda^2} + \frac{\mathfrak{C}}{\lambda^4}.$$

Indess selbst dann noch, wenn der gelöste Farbstoff ausser dem einen Streifen im sichtbaren Spectrum im hinlänglich entfernten Theile des ultrarotheren oder ultravioletten Strahlungsgebietes weitere Absorptionen zeigte, welche die

1) Ketteler, Wied. Ann. l. c. p. 368 u. 369.

Refractionscurve herabdrücken oder heben oder gar ihre Krümmung beeinflussen, auch dann noch werden vorstehende Ausdrücke anwendbar bleiben. Nur werden dann die Constanten \mathfrak{R} , \mathfrak{A} , \mathfrak{B} , \mathfrak{C} andere Werthe erhalten, und man wird das zugeordnete $n^2 - 1$ passend und kurz als die brechende Kraft des (event. auch durch hinzutretende chemische Einwirkungen) modificirten Lösungsmittels bezeichnen können.

Da jedenfalls die beiden mittleren Glieder der Reihe \mathfrak{B}_0 die Ausschlag gebenden sind, so mag es versuchsweise gestattet sein, $\mathfrak{R}/\mathfrak{A} = x$, $\mathfrak{C}/\mathfrak{B} = c$ als von der Concentration unabhängig zu betrachten. Markiren wir jetzt die Attribute des reinen Lösungsmittels durch angehängte 0 , und setzen abkürzungsweise:

$$(4) \quad 1 - x\lambda^2 = x, \quad \frac{1}{\lambda^2} \left(1 + \frac{c}{\lambda^2} \right) = y,$$

so gelten sonach die Beziehungen:

$$\begin{aligned} n_0^2 - 1 &= \mathfrak{A}_0 x + \mathfrak{B}_0 y, \\ n^2 - 1 &= \mathfrak{A} x + \mathfrak{B} y = (\mathfrak{A}_0 + \alpha) x + (\mathfrak{B}_0 + \beta) y, \quad \text{und daher:} \\ (5) \quad n^2 - 1 &= n_0^2 - 1 + \alpha x + \beta y. \end{aligned}$$

Dieser letzte Ausdruck wäre sonach in den ersten der Ausdrücke (2) einzuführen, sobald die Brechungsexponenten des isolirten Lösungsmittels und damit zugleich die Variabeln x und y bekannt sind. — Sofern andererseits die als möglich zugelassenen entfernten Absorptionen im allgemeinen wegen ihres kleineren Wirkungsbereiches die Extinctionscurve im sichtbaren Spectrum ungeändert lassen, so würden zum zweiten der Ausdrücke (2) keinerlei Zusatzglieder hinzutreten.

3. Das anzustrebende Ziel. Was nun die Prüfung dieser Ausdrücke betrifft, so ist vorab zu bemerken, dass unter den vorgedachten Versuchsbedingungen das im ersten vorkommende b^2 durchweg eine so kleine Grösse ist, dass sie in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Andererseits sind im zweiten die Schwankungen von a gegenüber denen von b so gering, dass darin a in erster Näherung als constant betrachtet werden darf. Wäre es nun experimentell ausführbar, unter Benutzung einer genügend intensiven Licht-

quelle
halter
Spect
Aufg
gelöst

α und
gegen
würde
Minim
und λ
len B
— B
terisin
curve
um a
Wer
Platte

I
jeder
Ausdr
seits
herau

I
mir b
noch
beide
den
wirkli
messe
Welle
schwi
der
wohin
tigkei
fahren

1)

quelle und unter Anwendung eines jedes falsche Licht fernhaltenden, genügend empfindlichen Apparates das ganze Spectrum messend zu durchforschen, so würde die gestellte Aufgabe sowohl bloß spectrometrisch als bloß photometrisch gelöst werden können.

Unter Anwendung der prismatischen Methode würden α und β die Erhebung der Brechungscurve des modificirten gegen die des unmodificirten Lösungsmittels bedingen, g würde die Entfernung von Berg und Thal (Maximum und Minimum der Brechung), \mathfrak{D} ihre Höhe und Tiefe bestimmen, und λ_m wäre die Abscisse des Durchschnittspunktes der totalen Brechungscurve und der des modificirten Lösungsmittels. — Bei Benutzung des Spectrophotometers dagegen charakterisirte g die ungefähre Breite des Berges der Absorptionscurve, \mathfrak{D} seine Höhe und λ_m die Lage seiner Mitte. Und um α , resp. n zu ermitteln, würden nach dem Verfahren Wernicke's¹⁾ die einfallenden Strahlen die absorbirende Platte unter verschiedenen Einfallswinkeln treffen müssen.

Denkt man sich nun die sämtlichen Constanten nach jeder der beiden Methoden bestimmt, so werden offenbar die Ausdrücke (2) als bestätigt anzusehen sein, wenn die beiderseits gefundenen Werthe sich zu je zweien als identisch herausstellen.

In Wirklichkeit freilich reicht wenigstens bei den von mir benutzten Präparaten und Hilfsmitteln weder das eine noch das andere Verfahren für sich aus, sondern haben sich beide zu ergänzen. Insbesondere ist es mir nie — auch bei den schwächsten Concentrationen nicht — gelungen, den wirklichen maximalen und minimalen Brechungsindex zu messen, geschweige denn für die noch stärker absorbirten Wellenlängen Refractionsbestimmungen zu erzielen. Damit schwindet denn die Möglichkeit einer directen Ermittlung der Reibungsconstanten und der mittleren Wellenlänge, wohingegen sich die Constanten α und β mit grosser Leichtigkeit ergeben. Umgekehrt eignet sich das Absorptionsverfahren nur schwer zu deren Feststellung, während es seiner-

1) Wernicke, Pogg. Ann. 155. p. 17. 1875.

seits die Werthe von g und λ_m unmittelbar und mühelos liefert.¹⁾

Setzen wir also α , β als durch das eine, g , λ_m als durch das andere Verfahren gewonnen. Man berechne dann für jede Curve das zugehörige \mathfrak{D} und construire zur beobachteten Refractions- und Extinctionscurve die mittelst der Ausdrücke (2) berechneten. Stimmen dann nicht bloß beide Systeme innerhalb der Beobachtungsfehler miteinander überein, sondern ergibt sich auch für beide Dispersionsconstanten \mathfrak{D} ein nahezu identischer Werth, so ist auch so die Richtigkeit der Ausdrücke (2) erwiesen.

4. Wahl des Farbstoffs und der Concentrationen; spectroscopische Untersuchung derselben. Das hier gezeichnete Endziel ist zufolge Paragraph 2 günstigsten Falles an einen Farbstoff geknüpft mit einem einzigen symmetrischen Absorptionsstreifen, dessen Schwärze asymptotisch abnimmt. Da nun die Absorption des Anilinblau bei spectroscopischer Prüfung sich, wenn auch nur schwach, über den ganzen brechbareren Theil des Spectrums ausdehnt, so konnte wohl nur noch Cyanin in Frage kommen. Dasselbe (von Schuchardt in Görlitz) wurde in möglichst absolutem Alkohohl von 0,798 spec. Gewicht gelöst und in sechs verschiedenen Concentrationen für die Messungen bereit gestellt. Die erste, die frisch untersucht wurde, darf als gesättigt gelten; durch Stehenlassen derselben bildete sich eine erheblich dünnere Lösung, die dann als Normallösung bezeichnet und auf $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{36}$ verdünnt wurde.

Inwiefern diese Lösungen der vorhin formulirten theoretischen Anforderung entsprechen, wird aus dem Folgenden hervorgehen.

Wiederholt ist im hiesigen Laboratorium bei Anwendung des Vierordt'schen und bestimmter noch bei Anwendung des Glan'schen Photometers constatirt, dass die Ordinaten der Absorptionscurve einer farbigen Lösung der Concentration proportional variiren, so bei Cyanin und über-

1) Ausdruck (2b) ist kürzlich (Wied. Ann. 11. p. 871. 1880) von O. Hesse mittelst des Vierordt'schen Photometers an Cyaninlösungen geprüft und anscheinend bestätigt worden.

mangansaurem Kali. Es scheint daher der Schluss berechtigt, dass auch die Aenderungen von \mathfrak{D} (vergl. 2) denen der Dichtigkeit parallel laufen, während g und λ_m constant bleiben. Bei Cyanin indess stellte sich eine Veränderlichkeit der Mittelabszisse ein, derart, dass bei Zunahme der Concentration der Absorptionsstreifen gegen das Violett hin verschoben schien. Um diese Erscheinung klar zu stellen, wurde die mittlere Wellenlänge bei Sonnenlicht mittelst eines Nobert'schen Gitters unter Anwendung eines grossen Meyerstein'schen Spectrometers gemessen und dabei die Flüssigkeit in einem keilförmigen Gefässe vor den Spalt des Collimatorrohres gebracht. Stellte man dann das Fernrohr bei irgend welcher Schichtendicke auf die Mitte des Absorptionsstreifens etwa des ersten Seitenspectrums ein, so verschob sich derselbe beträchtlich, wenn das Gefäss am Spalt vorübergeführt wurde. Also auch bei Aenderung der Schichtendicke tritt jene Verschiebung ein und wieder in dem Sinne, dass bei Vergrösserung derselben der Streifen gegen das Violett rückt.

Wurden dagegen einige Tropfen der Lösung zwischen aufeinander gelegten und bei den stärkeren Concentrationen durch Klammern zusammengepressten Glasplatten vor den Spalt gebracht, so zeigte sich die Mitte der kaum noch wahrzunehmenden Streifen sogar bei allen Concentrationen wenig geändert. Man erhielt nämlich in $\frac{1}{1000}$ mm:

C	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{36}$
λ_m	0,5942	0,5960	0,5957	0,5940	0,5941,

Werthe, die in Anbetracht der Lichtschwäche und in Vergleich mit den grossen, vorhin erhaltenen Verschiebungen als gleich zu nehmen sind. Wurde endlich in ähnlicher Weise festes Cyanin geprüft, welches durch Verdunsten einer Lösung auf einer Glasplatte erhalten war, so zeigten sich deutlich statt eines Absorptionsstreifens deren zwei.¹⁾

Aus der Gesamtheit dieser Versuche zieht man den

1) In Uebereinstimmung mit H. W. Vogel, Beibl. 2. p. 700 1878. Auf die wahrscheinliche Zerlegbarkeit auch der Absorptionscurve der Lösungen in zwei symmetrische Einzelberge, einen flacheren links (nach Violett zu) und einen steileren rechts, gedenke ich in einer späteren Arbeit zurückzukommen.

Schluss, dass der Absorptionsstreifen des Cyanin und ebenso die ihm entsprechende Absorptionscurve merklich unsymmetrisch ist. Denn wenn auch bei wachsender Concentration die Abscisse des höchsten Punktes derselben ihre Lage behält, so rückt doch der Halbirungspunkt der Absorptionsgrenzen mittlerer Schattirung (Helligkeit) — und auf diesen stellt das Auge ein — von Roth zu Violett vor. In der That ergab die spätere photometrische Messung, dass die in Rede stehende Curve zum Roth steiler abfällt als zum Violett.

Gleichzeitig und in demselben Sinn verschiebt sich der Schwerpunkt der von der Absorptionscurve umschriebenen Fläche. Und da der Theorie nach jede Unsymmetrie in der Absorption auch eine solche in der Refraction zur Folge hat, so wird wenigstens bei den grösseren Concentrationen eine gewisse empirische Schwerpunktabscisse an die Stelle der Abscisse des Gipfelpunktes treten, damit überhaupt die Gleichungen (2) in ihrer einfachen Gestalt den Beobachtungen genügen.

I. Die Refractionsbestimmungen.

5. Beschreibung eines neuen Beleuchtungsapparates. Bei den Refractionsbeobachtungen wurde das Sonnenlicht dem Spectrometer mittelst eines Apparates zugeführt, der einer vielfachen Anwendung fähig scheint, und den ich daher zuerst beschreiben will.

Zur Herstellung und Verwendung homogenen Lichtes hat man bisher folgende Wege eingeschlagen:

- 1) Die Benutzung der natürlichen Linien der Emissions- und Absorptionsspectren.
- 2) Die Erzeugung derartiger künstlicher Linien, z. B. durch Interferenz und doppelte Brechung. Zu demselben Zweck dient auch der von mir früher ¹⁾ beschriebene Beleuchtungsapparat, der jedes beliebige Spectrum und jede beliebige farbige Lichtquelle nachzubilden vermag und diesen Zweck unter Zuziehung passender Schirme (eventuell Zeichnungen) blos mittelst Prismen und Linsen erreicht.

- 3) Um sich von der unregelmässigen Lage der erwähnten

1) Ketteler, Pogg. Ann. 141. p. 604. 1870.

Linien unabhängig zu machen, entwirft man auf der Spaltplatte des zur Verwendung kommenden Theodolithen etc. ein objectives Spectrum und lässt successiv die Strahlen von der gewünschten Brechbarkeit in denselben eintreten. Hierbei muss die entsprechende Wellenlänge durch irgend welches besondere Verfahren gleichzeitig ermittelt werden.

4) Man kann auch das Beobachtungsfernrohr mit einem eigenen Prismensystem und einer in der Focalebene des Objectives katoptrisch oder dioptrisch erzeugten Scala versehen oder in derselben einen verschiebbaren Faden oder Spalt anbringen. Dieses letztere Verfahren ist in neuerer Zeit namentlich von Glan¹⁾ ausgebildet worden.

Von den genannten vier Methoden finden naturgemäss die beiden ersten nur eine beschränkte Verwendung. Und was die beiden letzteren betrifft, so scheint mir die erstere aus Gründen, die ich gleich entwickeln will, vor der letzteren den Vorzug zu verdienen, vorausgesetzt, dass es gelingt, die Wellenlängen der benutzten Farben ein für allemal zu fixiren.

Wenn ferner bisher wenigstens diejenige Adjustirung, bei welcher die Spectrallinien der Axenrichtung des Theilkreises parallel sind, die gebräuchlichere ist, so gibt es doch Fälle, in welchen die Kreuzung beider entschieden den Vorzug verdient. Kundt²⁾ hat zu dem Ende an dem Objectiv des Fernrohres ein spitzes Glasprisma angebracht, dessen brechende Kante der Kreisebene parallel war. Denken wir uns den Kreis horizontal und den leuchtenden Spalt auf einen Punkt reducirt, so erhält man zunächst so ein verticales lineares Spectrum. Wird dann auf dem Tisch des Apparates in gewöhnlicher Weise ein Beugungsgitter oder ein aus irgend welcher Substanz bestehendes Prisma aufgestellt, so treten zu den verticalen Ablenkungen horizontale hinzu, und so entsteht eine linienförmige Curve, die meist sogenannte Dispersionscurve. Will man dieselbe nicht bloß hell auf dunklem Grunde, sondern gleichzeitig und in möglichster Schärfe auch

1) Glan, Wied. Ann. 11. p. 492. 1880.

2) Kundt, Pogg. Ann. 145. p. 67. 1872.

dunkel auf hellem Grunde erblicken, so empfiehlt es sich, den bisher punktförmigen Spalt auf eine passende Länge zu bringen und quer durch die Mitte desselben ein Haar zu ziehen. In Curve und Lichtband erscheinen dann die Spectrallinien als horizontale Geraden.

Offenbar ist die so erzeugte Dispersionscurve (correcter Refractionscurve) das recht eigentliche Object der Dispersionslehre, und es wird daher ein Apparat, der dieselbe in möglichst rationeller Construction zur Darstellung bringt, passend Dispersiometer genannt werden können. Ueber Ziel und Einrichtung eines solchen Instrumentes hat sich insbesondere Mousson in einem eigenen Aufsatz ¹⁾ ausgesprochen.

Der Beleuchtungsapparat nun, den ich beschreiben werde, ergänzt jedes bessere Spectrometer zu einem vollständigen Dispersiometer, und zwar zu einem Dispersiometer mit künstlichen und daher beliebig zahlreichen und beliebig gruppirten Spectrallinien. Und da die Wellenlängen derselben, wenn einmal bestimmt, für alle Folgezeit fixirt, also jeden Augenblick verwendbar bleiben, so soll die Vorrichtung in Ermangelung eines besseren Namens fortan als „Fixator“ bezeichnet werden.

Je nachdem man zu seiner Herstellung ein Prismensystem mit schiefer oder gerader Durchsicht verwendet, ist die Form des Fixators eine doppelte. Dem Folgenden lege ich die einfachere geradlinige zu Grunde, die ich selber benutzt habe. Man denke sich auf einer horizontalen hochkantigen Eisenschiene von etwa 83 cm Länge der Reihe nach befestigt: 1) einen horizontalen Spalt mit Schraube zum Verengern; 2) ein achromatisches Objectiv von beiläufig 12" Brennweite, in welcher sich eben der Spalt befindet; 3) einen Prismensatz à vision directe mit horizontalen brechenden Kanten; 4) ein zweites mit dem ersten gleiches Objectiv und 5) in dessen Brennweite eine kreisförmige Messingplatte mit einem etwa 60—65 mm langen und 8—10 mm breiten verticalen Schlitz. Dieser Schlitz wird ausgefüllt durch eine dünne Glasplatte, auf welcher im Abstand von $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ mm

1) Mousson, Pogg. Ann. 148. p. 660. 1873.

horizontale, schmale und scharfe Linien eingeritzt sind. Sie sind von fünf zu fünf durch eng eingeschriebene Ziffern numerirt. Spalt, Prismen und Objective befinden sich in einem innerlich geschwärzten, kreisförmigen Rohre, und erfüllt den Zwischenraum zwischen dem zweiten Objectiv und der getheilten Platte ein eben solches conisches Rohr; auch die Prismen sind nach Helmholtz's Vorschrift allseitig mit schwarzer Oelfarbe gestrichen.

Die erwähnte Eisenschiene ist mittelst einer langen, mit grösserer Drehscheibe versehenen verticalen Schraube um eine horizontale Axe soweit drehbar, dass die Glastheilung um die ganze Länge des Schlitzes gehoben oder gesenkt werden kann. Und da auch die Drehaxe selbst um etwa 10 mm im gleichen Sinne soll verschoben werden können, so ruht sonach die Eisenschiene mittelst zweier einander ähnlicher Schrauben auf ihrem Fussbrettchen auf. Der Vollständigkeit wegen und um dadurch dem Apparate die weiteste Verwendung zu ermöglichen, denken wir uns dieses Brettchen noch mit Hülfe von Charnieren um 90° um ein zweites drehbar, das seinerseits auf einem passenden Stative festgeklemmt sei.

Der Spalt dieses einfachen Apparates werde jetzt durch Sonnen- oder kräftiges Lampenlicht beleuchtet. Es entsteht dann auf der Glastheilung ein verticales, objectives Spectrum, dessen etwaige natürliche Spectrallinien (wenn man es nicht vorzieht, sie durch eine kleine Verschiebung irgend eines Apparatheiles verwaschen zu machen) als den Theilstrichen parallele scharfe Linien sich darstellen. Das aus dem Fixator austretende Licht werde weiter mit dem Spaltrohr des Spectrometers aufgefangen; von demselben sei indess die Spaltplatte abgenommen und an ihrer Stelle ein System von einem horizontalen und zwei nahe beisammen stehenden verticalen Fäden (Haaren) ausgespannt. Hat man dann Fäden und Glasplatte bis auf einen kleinen Abstand genähert, so wird man durch Drehen der Schrauben des Fixators jede beliebige Farbe in die Mitte des Gesichtsfeldes bringen, d. h. die in derselben liegenden Theilstriche als künstliche Fraunhofer'sche Linien successiv mit dem Horizontalfaden in Coincidenz bringen

können. Und wenn auf dem Tischchen des Spectrometers Beugungsgitter oder Prismen von der Farbe abhängige horizontale Ablenkungen bewirken, so erscheinen die beiden Verticalfäden in der Form der entsprechenden Refractionscurve gekrümmt. Sie lassen dieselbe wieder als dunkle Linien auf einem gleichfalls gekrümmten farbigen Bande von der Breite des Schlitzes hervortreten.

Dabei möge erwähnt werden, dass ein Zwischenraum von 2 mm zwischen der Glastheilung und den Fäden des Collimators für eine freie Bewegung der ersteren genügt, ohne die Deutlichkeit der Theilstriche zu beeinträchtigen. Da ferner bei dem beschriebenen Arrangement genannte Fäden zum Fadenkreuz des Fernrohres völlig fest sind, so bleiben vorübergehende Erschütterungen des nicht unbedeutend längen Gesamtapparates ohne Einfluss auf die Messungen.¹⁾

Will man endlich die künstlichen Spectrallinien der Axe des Theilkreises parallel machen, so genügt ein Umlegen des Fixators um 90°. Dabei dürfte für manche Untersuchungen der von Vierordt eingeführte bewegliche Ocularspalt ungern entbehrt werden, sodass in Zukunft stets einem Ocular mit Fadenkreuz ein solches mit Spalt beigegeben werden sollte.

6. Die Bestimmung der Wellenlängen. Da im Folgenden unter der theoretischen Refractionscurve diejenige Curve verstanden werden soll, deren Abscissen die Wellenlängen und deren Ordinaten die Refraktionsindices sind, so behandle ich zunächst die ersteren als die charakteristischen Attribute unserer künstlichen Spectrallinien. Zu deren Ermittlung bediente man sich des vorerwähnten Nobert'schen Gitters, dessen Constante (Entfernung zweier Gitterstriche)

1) Bei einem Fixator mit Prismen mit schiefer Durchsicht würden die horizontal einfallenden Lichtstrahlen wohl zweckmässig zunächst durch ein total reflectirendes Prisma vertical abwärts gespiegelt und müssten dann schliesslich horizontal austreten. Behufs Einstellung auf die einzelnen Spectrallinien würde diesmal das Spectrometer selbst gehoben und gesenkt werden müssen. Ein so hergerichteter Apparat würde aber vermuthlich mehr gegen falsches Licht geschützt sein (vgl. unter 10).

0,011302 mm betrug, und erhielt so (pro Collimatorfaden) ebenso viele Dispersionscurven, als Seitenspectra erkennbar waren. Obwohl natürlich die Krümmung derselben fortwährend zunahm, so wurden doch für gewöhnlich nur die intensiven ersten Seitenbilder benutzt. Man brachte successiv den Durchschnitt der einzelnen Spectrallinien mit der rechts und links liegenden Curve in die Mitte des Gesichtsfeldes, bewirkte durch Drehen des Fernrohres eine Coincidenz desselben auch mit dem verticalen Ocularfaden des letzteren und brachte den halben so gewonnenen Ablenkungswinkel als Beugungswinkel in Rechnung. Der von mir benutzte Meyerstein'sche Apparat gestattete (mittels Mikroskopen) die directe Ablesung von zwei Bogensekunden.

Um zu zeigen, welche Genauigkeit sich bei den erwähnten Hilfsmitteln mittelst des Fixators erzielen lässt, theile ich die entsprechende Versuchsreihe als Tabelle I vollständig mit. Die erste Columnne derselben enthält die Nummern der Spectrallinien (Scalentheile), die beiden folgenden geben die zugehörige Wellenlänge (in Tausendsteln des Millimeters), und zwar bezieht sich die erste derselben auf den verticalen Collimatorfaden links (*L*), die zweite auf den Faden rechts (*R*). Die dann folgende weitere Columnne (δ) ist das arithmetische Mittel der Einzelwerthe, die mit alleiniger Ausnahme einiger Bestimmungen für 17 alle im I. Spectrum erhalten sind.

Tabelle I.
Beobachtete Wellenlängen.

Sc.	<i>L</i>	<i>R</i>	δ	λ
A 42	0,7869*	0,7865 ¹⁾	—	0,7867*
	41	0,75548	—	0,75548
	40	0,72672	—	0,72672
B 39	0,70156	0,70140	+ 16	0,70148
	38	0,67838	— 49	0,67847
		0,67821	— 22	
C 37	0,65917	0,65912	+ 5	0,65915
	36	0,64112	— 22	0,64123
	35	0,62433	+ 11	0,62426
	34	0,60698	— 11	0,60704
D 33	0,59560	0,59577	— 17	0,59569
	32	0,58467	+ 16	0,58459

1) Durch Zeichnung erhalten.

Sc.	L	R	δ	λ
31	0,57169	0,57180	-11	0,57181
	0,57186	0,57191	-5	
	0,56118	0,56044	+74	
30	0,56086	0,56108	-22	0,56089
29	0,55112	0,55122	-10	0,55117
28	0,54143	0,54192	-49	0,54170
	0,54165	0,54179	-14	
	0,53316	0,53306	+10	
E 27	0,52484	0,52452	+32	0,53311
26	0,52419	0,52435	-16	0,52448
b 25	0,51609	0,51641	-32	0,51638
	0,51650	0,51652	-2	
	0,50941	0,50952	-11	
24	0,50240	0,50266	-26	0,50947
23	0,49490	0,49589	-99	0,50253
22	0,49561	0,49628	-67	0,49572
	0,49572	0,49594	-22	
	0,48970	0,48981	-11	
F 21	0,48395	0,48368	+27	0,48976
20	0,47818	0,47868	-50	0,48382
19	0,47328	0,47323	+5	0,47843
18	0,46797 (I)	0,46830 (I)	-33	0,47326
17	0,46820 (II)	0,46815 (II)	-14	0,46816
	0,46820 (III)	0,46824 (III)	+5	
	0,46337	0,46310	+27	
16	0,45828	0,45817	+11	0,46324
15	0,45401	0,45433	-32	0,45823
14	0,45023	0,45050	-27	0,45417
13	0,44580	0,44601	-21	0,45037
12	0,43824	0,43791	+33	0,44592
10	0,43156	0,43112	+44	0,43808
G 8	—	0,42368	—	0,43134
6	—	—	—	0,42368

Wie man aus der Tabelle ersieht, beträgt der mittlere Fehler einige Einheiten der vierten Ziffer (einer Einheit derselben entsprechen nahezu zwei Secunden) eine Genauigkeit, die für die weitere Untersuchung völlig genügt. Mittelst der Zahlenwerthe vorstehender Tabelle sind dann durch Interpolation noch für einige intermediäre Scalentheile die Wellenlängen abgeleitet:

Tabelle Ib.

Sc.	λ	Sc.	λ	Sc.	λ
43	0,8179	38,6	0,6923	11	0,4420
40,2	0,7325	18,8	0,4774	9	0,4347
39,4	0,7117	16,8	0,4671	7	0,4274
39,2	0,7065	11,8	0,4451	5	0,4198

Es wird in Tab. I nicht gerade auffallen, dass die successiven Differenzen fortwährend abnehmen, sofern dieselben ja einer constanten Zunahme der prismatischen Ablenkung entsprechen. In Wirklichkeit war indess diese Abnahme der Wellenlängen für die aufeinander folgenden Theilstriche wegen der überaus kräftigen und eigenartigen Dispersion des benutzten Prismensatzes (von Hofmann) viel beträchtlicher als wünschenswerth gewesen wäre. Trägt man die erhaltenen Wellenlängen als Abscissen, die zugehörigen Scalentheile als Ordinaten auf, so stehen eben die Beobachtungen im Roth verhältnissmässig hohler, im Blau dagegen gedrängter, als ich erwartet hatte. Da insbesondere die violetten Strahlen unter zu grossen Winkeln aus den Prismen austraten, als dass man ihnen selbst durch Verlegung der Drehaxe des Fixators den Eintritt in den Collimator hätte ermöglichen können, so blieb die benutzbare Strahlung zwischen einer ziemlich weit über *A* hinausreichenden rothen und einer nahe bei *G* liegenden blauvioletten Grenze eingeschlossen. Schwächere Prismen würden selbstverständlich diesen Uebelständen abhelfen.

7. Die Refractionscurve der anomal dispergirenden Mittel. Seit den bekannten Messungen Kundt's¹⁾ hat meines Wissens nur noch Sieben²⁾ bezüglich der Dispersion von Farbstofflösungen exacte Versuche ausgeführt. Während Kundt mit Sonnenlicht arbeitete und an die Beobachtung der Fraunhofer'schen Linien gebunden war, blieb Sieben auf die durch Salze gefärbte Knallgasflamme beschränkt, verfügte also nur über eine weit geringere Lichtstärke und über ebenso unregelmässig zerstreute Spectrallinien. Naturgemäss konnte derselbe blos schwächere Concentrationen untersuchen und musste auch bei diesen auf jede Continuität der Farbenfolge verzichten.

Wenn Kundt und Sieben übereinstimmend auf die Verbreiterung und ein damit verbundenes Verwaschenwerden der Linien in der Nähe oder gar im Innern des Absorptions-

1) Kundt, Pogg. Ann. 145. p. 67. 1872.

2) Sieben, Inauguraldissertation, Bonn 1879. Auszug in Wied. Ann. 8. p. 137. 1879.

streifens aufmerksam machen, so scheint mir beides durch die dort auftretende ausserordentliche Steilheit der Refractionscurve eine genügende Erklärung zu finden. Sind doch die Fraunhofer'schen Linien als Absorptionsstreifen von Gasen und sind ebenso ihre Umkehrung, die hellen Flammenlinien, gerade so wenig unendlich schmal wie etwa ihre Seitenbilder im Gitterspectrum.

Freilich gesteht Kundt noch in seiner vierten Mittheilung, dass es ihm nicht gelingen wolle, den stetigen oder unstetigen Uebergang der Refractionscurve vom Roth zum Violett durch den Absorptionsstreifen hindurch zu verfolgen. In der That forderte die Theorie Sellmeiers¹⁾ für die Mitte desselben ein gleichzeitig positives und negatives Unendlichwerden des Brechungsindex. Meine früheren Formeln²⁾ dagegen supponirten bei Beginn und Ende der (merkbaren) Absorption eine Spitzenbildung, während die vorstehend (unter 2) aufgeführten in Uebereinstimmung mit den Versuchen Wernicke's³⁾ an festen Substanzen einen continuirlichen Uebergang der Brechungscurve mittelst eines stetig verlaufenden Maximums und Minimums verlangen.

Auch meine Bemühungen, die Stetigkeit des Verlaufes dieser Curve experimentell zu erhärten, waren anfangs ohne Erfolg. Bekanntlich liegt der Absorptionsstreifen des Cyanin im Gelbgrün, und gerade für diese Farbenzone entwickelte der Fixator ein intensives falsches Licht, das sich bisher durch keinerlei Mittel beseitigen liess. Ich verfiel daher auf Chlorophyll, dessen breite, kräftige Absorptionsbände im Roth ein leichteres Gelingen in Aussicht stellte. Wirklich hat denn auch eine concentrirte Chlorophylllösung in einem Hohlprisma von 45° brechendem Winkel zum Ziele geführt, und soll die von ihr dargebotene Erscheinung durch Taf. IV Fig. 1 veranschaulicht werden. Während die beiden Refractionscurven *L* und *R* (entsprechend den zwei den Schlitz *SS'* durchziehenden Verticalfäden des Collimators) sowohl

1) Sellmeier, Pogg. Ann. **147**. p. 386 u. 525. 1872.

2) Ketteler, Pogg. Ann. **160**. p. 466. 1877.

3) Wernicke, Pogg. Ann. **155**. p. 17. 1875.

im oberen (rothen) wie im unteren (orangefarbenen) Farbenfelde sich scharf vom Hintergrunde abheben, werden sie in dem dazwischen liegenden Absorptionsfelde immer blasser und verschwommener, bis sie endlich ganz dem Auge entgehen. Etwas Aehnliches gilt vom farbigen Hintergrund, der nur spärlich und sozusagen wolkig erleuchtet ist. Nichtsdestoweniger erscheint dieser durch die Ränder des Schlitzes begrenzte rothe Lichtstreif ganz unverkennbar in der von der Theorie verlangten Form mit doppelter Krümmung, wenngleich eine auch nur einigermaßen genaue Messung derselben unmöglich bleibt.

Dass natürlich auch die übrigen Absorptionsstreifen des Chlorophylls Knickungen und Schwächungen der Refractionscurve zur Folge hatten, konnte leicht beobachtet werden.

8. Die Einzelbestimmungen. Hiernach theile ich die für die einzelnen Concentrationen erhaltenen Brechungsexponenten, die in Tabelle II zusammengestellt sind, mit einer Ausnahme vollständig mit. Für diese Messungen standen drei Kundt'sche Prismen zur Verfügung, deren brechende Winkel nahezu 16° , 30° und 45° waren (die genaueren Werthe sind in der Tabelle aufgeführt). Es ist indess die einzige Versuchsreihe, die mit dem spitzen Prisma erhalten worden, als wenig befriedigend fortgelassen. Durch die Deckplatte der Prismen, die zur Verhinderung der Verdunstung mit etwas Schmalz aufgedrückt wurde, ging ein in Fünftelgrade getheiltes Geissler'sches Thermometer. Da das eingeschlagene Verfahren der minimalen Ablenkung bei Benutzung des Fixators keine anderen Vorsichtsmaßnahmen verlangt als ohne denselben, so sei blos noch angeführt, dass ich wieder, wie bei der Messung der Wellenlängen, die Einstellungen am Spectrometer ausführte, während mein Assistent, Hr. Pulfrich, die Ablesungen vornahm und ausserdem die nöthigen Aenderungen am Fixator und Heliostaten besorgte. Der hierbei benutzte Heliostatenspiegel wurde nicht durch Uhrwerk, sondern mittelst zweier Schrauben durch die Hand bewegt und fast für jede Einstellung aufs neue regulirt. Sofern das Licht die Prismen an ihrer äussersten Schneide durchlaufen musste, so war leider die

Regulirung des Spiegels eine gewissermassen haarspaltende Arbeit, die nur mit grösster Hingebung und Geduld vollführt werden konnte.

Tabelle II.
Beobachtete Brechungsexponenten.

Sc.	Conc. Lösung	Normal- lösung $\frac{1}{3}$	Conc. $\frac{2}{3}$	Conc. $\frac{1}{3}$	Conc. $\frac{1}{12}$	Conc. $\frac{1}{36}$	Alkohol
43	1,37660	—	—	—	—	—	—
42	1,37835	1,36993	—	1,36197*	—	—	—
41	1,38023	1,37128	1,36698	1,36279	1,35887	—	1,35743
40,2*	—	—	1,36802	—	—	—	—
40	1,38265	1,37301	—	1,36359	1,35950	1,35858	1,35789
39,4	1,38432	—	—	—	—	—	—
39,2	—	—	—	—	—	—	1,35820
39	1,38566	1,37495	1,36968	1,36464	1,36006	—	—
38,6	1,38715*	—	—	—	—	—	—
38	—	1,37763	1,37160	1,36591	1,36068	1,35951	—
37	—	1,38122*	—	1,36759*	1,36136	1,36011	1,35922
36	—	—	—	—	—	1,36079*	—
35	—	—	—	—	—	—	1,36001
33	—	—	—	—	—	—	1,36087
31	—	—	—	—	—	—	1,36156
29	—	—	—	—	—	1,36261*	1,36224
28	—	—	—	—	—	1,36286	—
27	—	—	—	—	—	1,36316	1,36294
25	—	—	—	—	—	1,36392	1,36370
23	—	—	—	—	—	1,36461	1,36437
22	—	—	—	1,36481*	—	—	—
21	—	—	—	1,36528*	1,36525	1,36524	1,36506
20	—	1,36449	—	1,36573	—	—	—
19	—	—	—	1,36627	1,36603	1,36600	1,36570
18,8*	—	1,36560	—	—	—	—	—
18	—	1,36620	—	1,36676	—	—	—
17	—	1,36690	1,36772*	1,36720	1,36669	1,36666	—
16,8*	—	—	—	—	—	—	1,36646
16	—	1,36774	1,36811	1,36767	—	—	—
15	—	1,36853	1,36879	1,36808	1,36737	1,36732	1,36711
14	—	1,36913	1,36922	1,36850	—	1,36768	—
13	—	1,36977	1,36956	1,36888	1,36801	1,36799	1,36761
12	—	—	1,37021	1,36924	—	—	—
11,8*	—	1,37050	—	—	—	—	—
11	—	—	1,37060	1,36955	1,36865	1,36865	1,36821
10	—	1,37150	1,37101	1,36992	—	—	—
9	—	—	1,37146	1,37028	1,36924	—	1,36882
8	—	1,37267	1,37191	1,37063	—	—	—
7	1,37326	—	1,37232	1,37100	—	—	1,36946
Prisma	44° 53' 14"	30° 11' 26"	44° 53' 13"	44° 53' 14"	44° 53' 14"	44° 53' 14"	44° 53' 14"
Zeit	h m	h m	h m	h m	h m	h m	h m
und	10 45 — 25,63°	9 50 — 25,07°	11 45 — 24,82°	9 5 — 25,30°	9 30 — 26,03°	11 45 — 26,80°	11 37 — 25,50°
Temp.	11 15 — 26,05	11 10 — 25,85	12 50 — 26,19	9 45 — 25,78	10 45 — 26,28	12 0 — 26,93	12 50 — 26,93
	1 30 — 26,02	12 45 — 26,10	—	11 0 — 26,38	—	13 40 — 26,97	—

Was endlich den Gang der Untersuchung betrifft, so wurde mit der concentrirten Lösung begonnen und wurden die folgenden in der Reihenfolge ihrer Verdünnung erledigt, sodass also das reine Lösungsmittel den Schluss bildete. Jede einzelne Beobachtungsreihe nahm $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in Anspruch. Nach Notirung der Zimmer- und Prismen-temperatur sowie der Zeit ging man vom rothen Ende des Spectrums aus, machte gewöhnlich beim Durchgang durch den Absorptionsstreifen eine zweite Notirung und jedenfalls eine dritte an der erreichbaren blauen Grenze des Spectrums. Vorstehendes wird zum Verständniss der Tabelle II (p. 498) genügen, wobei einstweilen bemerkt werde, dass sämtliche Brechungsverhältnisse nach einer sogleich zu besprechenden Regel auf die gleiche Temperatur von 25° C. als Normaltemperatur reducirt sind

Ein einem Scalentheil oder einem Brechungsindex beigefügter Stern deutet auf eine gewisse Unsicherheit bei der Feststellung.

Vergleicht man endlich die von mir erhaltenen Zahlen mit denen Kundt's, so ergibt sich, dass meine concentrirte Lösung etwas gesättigter war, als die stärkste Kundt's, während seine schwächere Lösung nahezu mit der Concentration $\frac{2}{3}$ zusammenfallen dürfte.

9. Die Temperaturcorrection. Bei der Beschaffenheit des Versuchslocales hat sich eine kleine langsame Temperaturerhöhung nicht vermeiden lassen; dieselbe betrug nach Ausweis der vorstehenden Tabelle für die einzelne Reihe durchweg etwa $1\frac{1}{2}$ Grad. Nun lässt sich bekanntlich nach Wüllner¹⁾ für Flüssigkeiten wie Alkohol und innerhalb eines nicht zu weiten Intervalles das Brechungsverhältniss einer bestimmten Farbe als eine lineare Function der Temperatur behandeln, entsprechend der Formel:

$$v = v_0 - \epsilon t,$$

und ist von ihm für Alkohol und rothes Licht der Temperaturcoefficient $\epsilon = 0,00039$ gefunden worden, während derselbe mit der Brechbarkeit ein wenig zunahm. Würde

1) Wüllner, Pogg. Ann. 186. p. 1. 1868.

diese Formel auch für unsere Lösungen gelten, und wäre der Coëfficient ϵ in Anbetracht der Kleinheit der Temperaturänderung etwa für zwei Farben (Roth und Blau) bekannt, so würde die Reduction aller Einstellungen auf eine Normaltemperatur anstandslos erfolgen können. Leider gebrach es an Zeit, eine solche Untersuchung bei Sonnenlicht zur Ausführung zu bringen, und werde ich vielleicht später auf dieses für anomal dispergirende Substanzen gewiss nicht uninteressante Thema zurückkommen. Da die Wüllner'schen Zahlen nur sehr wenig mit den Wellenlängen variiren, so habe ich mich vorläufig begnügt, den Temperaturcoëfficienten einer Cyaninlösung mittlerer Concentration für Lithiumlicht zu bestimmen. Die Zahlen der folgenden Tabelle wurden für das Prisma von 45° mittelst eines kleinen Spectrometers erhalten, dessen Nonius nur halbe Minuten angab.

Tabelle III.

t	ν	δ	t	ν	δ
24,2 ⁰	1,36778	0	26,8	1,36665	+ 4
25,1	1,36793	— 5	28,1	1,36584	+19
26,0	1,36718	—16	29,6	1,36595	0

In der ersten Columnne stehen die Temperaturen, in der zweiten die entsprechenden Brechungsverhältnisse und in der dritten die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach der folgenden Formel berechneten Werthen:

$$\nu = 1,37867 - 0,0045 \cdot t.$$

Demnach habe ich zunächst für rothes Licht die Temperaturcoëfficienten der einzelnen Lösungen in Einheiten der fünften Decimale angenommen wie folgt:

Conc. Lös.	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{\infty}$
47	46	45	44	41	40	39

und habe dieselben annäherungsweise auch allen übrigen Farben zugelegt. — Mit Hülfe dieser Werthe und der in Tab. II enthaltenen Zeitangaben sind dann die erforderlichen Reductionen ausgeführt.

10. Construction der Curven. Die Zahlen der Tab. I und II gestatten zunächst die Construction der be-

beobachteten Stücke der Refractionscurven. Die betreffenden Zeichnungen wurden auf Coordinatenpapier in solchen Dimensionen ausgeführt, dass im horizontalen Sinne einer Zunahme der Wellenlängen um fünf Einheiten der vierten Ziffer je 1 mm entsprach, und dass im verticalen Sinne schon die Zunahme der Brechungsindices um eine Einheit der vierten Decimale durch 1 mm repräsentirt wurde. Bei derartiger Ausdehnung konnten wenigstens die grösseren Beobachtungsfehler leicht erkannt und beseitigt werden. Die so ausgeglichenen Curven sind in Fig. 2 Taf. IV reducirt wiedergegeben und als ausgezogene Linien behandelt. Die Reduction ist in der Weise vorgenommen, dass dem ursprünglichen Abstand von 10 mm je der Abstand zweier horizontalen oder verticalen Linien in der Figur entspricht. Vergleicht man diese wirklich beobachteten Stücke mit den dazwischen liegenden punktirten, welche die Rechnung ergänzt hat, so findet man die beiden inneren Beobachtungsgrenzen, die ungefähr um ein Drittel der Gesamtlänge voneinander abstehen, durchweg an die gleichen Wellenlängen geknüpft. Es deutet das darauf hin, dass weniger die Grösse der Absorptionscoefficienten als vielmehr das schon erwähnte, aus secundären Ursachen im Fixator entwickelte falsche Licht der Untersuchung hinderlich war. Abgesehen natürlich von der Alkoholcurve hat nur die schwächste Concentration etwas tiefer in das Absorptionsgebiet hinein verfolgt werden können.

Gerade aus diesen Zeichnungen ersieht man auch, dass, wie schon angeführt wurde, die Beobachtungen im Roth gegen die fast zu gedrängten im Blau etwas spärlich ausgefallen sind. Charakteristisch bei allen Curven ist die starke Krümmung derselben für die grösseren und ihre fast geradlinige Form für die kleineren Wellenlängen.¹⁾

11. Die Berechnung der Alkoholcurve. Die Formel, nach der zunächst die Messungen am Alkohol berechnet wurden, hat die bereits unter 2 aufgeführten Formen:

1) Dieses letztere gilt auch für die unmittelbar beobachteten Curven, die man näherungsweise erhält, wenn man die Scalentheile (oder auch etwa $1/\lambda^2$ statt λ) als Abscissen nimmt.

$$n_0^2 - 1 = -R_0 \lambda^2 + \mathfrak{A}_0 + \frac{\mathfrak{B}_0}{\lambda^2} + \frac{\mathfrak{C}_0}{\lambda^4},$$

oder:

$$(6) \quad \begin{cases} n_0^2 - 1 = \mathfrak{A}_0 x + \mathfrak{B}_0 y \\ x = 1 - \kappa \lambda^2, \quad y = \frac{1}{\lambda^2} \left(1 + \frac{c}{\lambda^2} \right). \end{cases}$$

Wenngleich zur Ermittlung der vier Constanten vier einzelne Beobachtungspaare genügen würden, so habe ich in Anbetracht der fundamentalen Bedeutung dieser Constanten für alle folgenden Curven ihrer Berechnung das Gruppenverfahren zu Grunde gelegt und in demselben 12 Beobachtungspaare verworhet, die über alle Theile des Spectrums gleichförmig vertheilt waren.¹⁾

Die so gewonnenen Constanten findet man am Kopfe der Tab. IV. Mit ihrer Hülfe wurden dann zu sämtlichen Wellenlängen die bezüglichen x , y und $n_0^2 - 1$ und aus diesen weiter die n_0 selbst berechnet, soweit sie sich wenigstens den directen Beobachtungen der Alkoholcurve zuordnen. Tabelle IV gibt die Zusammenstellung von Beobachtung und Rechnung, und man ersieht aus der Columnne der δ , dass die Uebereinstimmung, wie nicht anders erwartet werden durfte, eine vollständige ist.

Tabelle IV.

Alkohol.

$$\log R_0 = 0,139\ 22 - 2$$

$$\mathfrak{A}_0 = 0,842\ 724$$

$$\log \mathfrak{B}_0 = 0,526\ 24 - 3$$

$$\log \mathfrak{C}_0 = 0,755\ 12 - 4$$

$$\kappa = 0,016\ 351$$

$$\mathfrak{A}_0 = 0,842\ 724$$

$$\mathfrak{B}_0 = 0,003\ 359\ 3$$

$$c = 0,169\ 39$$

Sc.	beobachtet	berechnet	δ	Sc.	beobachtet	berechnet	δ
41	1,35743	1,35739	+4	23	1,36437	1,36436	+1
40	1,35789	1,35788	+1	21	1,36506	1,36503	+3
39,2*	1,35820	1,35825	-5	19	1,36570	1,36569	+1
37	1,35922	1,35922	0	16,8*	1,36646	1,36640	+6
35	1,36001	1,36004	-3	15	1,36711	1,36702	+9
33	1,36087	1,36082	+5	13	1,36761	1,36760	+1
31	1,36156	1,36155	+1	11	1,36821	1,36826	-5
29	1,36224	1,36226	-2	9	1,36892	1,36888	+4
27	1,36294	1,36296	-2	7	1,36946	1,36953	-7
25	1,36370	1,36369	+1				

1) Vgl. darüber Ketteler, Pogg. Ann. 144. p. 1. 1871.

Die Brechungsexponenten sind sonach für eine Durchsichtigkeit, wie sie dem reinen Alkohol entspricht, bis auf etwa fünf Einheiten der fünften Decimale genau ermittelt worden.

12. Formeln für die übrigen Curven. Sobald dem Alkohol Farbstoff zugesetzt wird, tritt nicht bloß zu den Gliedern der Gl. (6) ein neues, charakteristisches Glied hinzu, sondern nehmen auch die Constanten derselben andere Werthe an. Betrachten wir versuchsweise x und c als von der Concentration unabhängig, sodass folglich bloß $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_0 + \alpha$, $\mathfrak{B} = \mathfrak{B}_0 + \beta$ veränderlich bleiben, so gibt die Combination der Gleichungen (2) und (5):

$$a^2 - n_0^2 = \alpha x + \beta y + \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}.$$

Darin ist überdies in Rücksicht darauf, dass die ausführbar gewesenenen Messungen von der Mitte der Absorption weit entfernt blieben, das Quadrat des Extinctionscoëfficienten δ vernachlässigt worden. In dieser Gestalt ist die Formel für numerische Rechnungen um so bequemer, als sämtliche Glieder der rechten Seite verhältnissmässig kleine Grössen sind.

Um sie insbesondere für die Constantenberechnung noch geeigneter zu machen, setze man zunächst abkürzungsweise:

$$(7) \quad a^2 - n_0^2 = z,$$

und schreibe:

$$z - \alpha x - \beta y = \frac{\mathfrak{D}}{\lambda^2 - \lambda_m^2 + g^2 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}}.$$

Nun sei g^2 durch correspondirende Absorptionsversuche festgestellt; es habe den von der Concentration unabhängig angenommenen kleinen Werth:

$$g^2 = 0,00231.$$

Die in Rede stehenden Rechnungen denken wir uns ferner systematisch in der Weise vorgenommen, dass man immer von der dünneren Lösung zur nächstfolgenden dichteren fortschreitet. Wird dann etwa für eine unendlich dünne Lösung der Constanten λ_m der Anfangswerth:

$$\lambda_0 = 0,5954$$

zugelegt, so lässt sich für die weiteren setzen:

$$\lambda_m^2 = \lambda_0^2 + c.$$

Jedenfalls werden alle diese Zusatzglieder so klein sein, dass man die Producte $g^2 c$ vernachlässigen darf, und wenn daher zur weiteren Abkürzung:

$$(8) \quad \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} = \varphi, \quad \lambda^2 - \lambda_0^2 + g^2 \varphi = N$$

gesetzt wird, so geht obenstehender Ausdruck über in:

$$z - \alpha x - \beta y = \frac{\mathfrak{D}}{N - c}.$$

Durch Fortschaffung des Nenners erhält man:

$$(z - \alpha x - \beta y) N - (z - \alpha x - \beta y) c = \mathfrak{D},$$

oder:

$$(z - \alpha x - \beta y) N - \frac{\mathfrak{D} c}{N - c} = \mathfrak{D},$$

oder endlich:

$$(9) \quad z N - \alpha . x N - \beta . y N - \gamma \frac{1}{N - c} - \mathfrak{D} = 0.$$

In dieser Gleichung entspricht einer jeden Wellenlänge λ das System der bereits bekannten, sich ihr zuordnenden Grössen z, x, y, N . Wäre jetzt c wenigstens näherungsweise bekannt, so führe man seinen Werth in den Nenner des vierten Gliedes und berechne aus vier Beobachtungen die vier Constanten $\alpha, \beta, \gamma, \mathfrak{D}$; der Quotient γ/\mathfrak{D} gibt dann sofort auch für c (und entsprechend für λ_m) einen hinlänglich brauchbaren Werth.

Nach dem beschriebenen Verfahren sind nun für sämtliche Lösungen die bezüglichen Constanten berechnet, und zwar wurden in der Regel die Scalentheile 42, 38, 20, 10 zu Grunde gelegt. Die an den Köpfen der Tabellen V bis X stehenden Zahlen unterscheiden sich freilich von den direct berechneten oftmals durch kleine relative Verschiebungen, die im Interesse der Ausgleichung der Beobachtungsfehler nachträglich an ihnen vorgenommen sind.

13. Erläuterungen zu den Tabellen V bis X. Bevor wir auf den weiteren Inhalt der Tabellen eingehen, werde zunächst rücksichtlich der Abhängigkeit des allgemeinen Refractionscoëfficienten ν und Extinctionscoëfficienten q

vom Einfallswinkel e , resp. Brechungswinkel r an die bekannten Formeln¹⁾ erinnert:

$$v^2 - q^2 = a^2 - b^2, \quad vq \cos r = q\sqrt{v^2 - \sin^2 e} = ab.$$

Aus ihnen leitet man für die in Rede stehenden Hauptcoefficienten a , b für senkrechten Einfall beispielsweise ab:

$$2a^2 = + (v^2 - q^2) + \sqrt{(v^2 - q^2)^2 + 4v^2 q^2 \cos^2 r},$$

$$2b^2 = - (v^2 - q^2) + \sqrt{(v^2 - q^2)^2 + 4v^2 q^2 \cos^2 r}.$$

Sofern nun bei der Methode der Minimalablenkung der Brechungswinkel gleich dem halben brechenden Winkel des Prisma ist, also für Prismen von 30° und 45° die nicht unbeträchtlichen Werthe 15° , resp. $22\frac{1}{2}^\circ$ erreicht, so müsste streng genommen mittelst vorstehender Formeln auf senkrechten Einfall reducirt werden, wobei allerdings ein Näherungswerth von q oder b genügen würde. Da indess die zur Constantenberechnung benutzten Beobachtungen hinlänglich weit vom Absorptionsmaximum abstehen, um b^2 vernachlässigen zu können, so folgt aus diesen Formeln, dass innerhalb des benutzten Strahlungsgebietes:

$$v = a, \quad q = b,$$

und dass sonach innerhalb dieser Grenzen die mit beliebigen Prismen bestimmten Brechungsindices mit dem gesuchten Hauptbrechungsindex zusammenfallen.

Sind nun durch die unter 12 besprochene Rechnung a , β , \mathfrak{D} , λ_m (nebst g) bekannt, so erhält man zunächst den modificirten Index n des Lösungsmittels mittelst des Ausdrucks:

$$(10) \quad n = \sqrt{n_0^2 + \alpha x + \beta y}.$$

Derselbe ist stets für fünf verschiedene Wellenlängen in Columne n der Tabellen V bis X angegeben, sodass man sich mit Hülfe dieser Werthe die Curve der n veranschaulichen kann.

Sodann ergeben die Formeln (2), nämlich:

$$(11) \quad a^2 - b^2 = n^2 + \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}, \quad 2ab = \frac{\mathfrak{D}g\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}$$

für jede Wellenlänge die ihr entsprechenden Werthe ($a^2 - b^2$) und $2ab$. Näherungsweise substituirte man in der zweiten

1) Vgl. u. a. Carl's Repert. 16. p. 261. 1880; Berl. Monatsber. Nov. 1879 und Wied. Ann. 7. p. 119. 1879.

$\sqrt{a^2 - b^2}$ statt a und berechnete so b und wenn nöthig δ^2 , um letzteres dann zur Berechnung von a in die erste einzusetzen. Dieses Verfahren ist für logarithmische Rechnungen das bequemste.

Die so berechneten Werthe von a findet man mit den beobachteten in den bezüglichen Columnen der Tabellen V bis X zusammengestellt, und sind ausserdem auch die Differenzen δ zwischen Beobachtung und Rechnung, soweit solche gebildet werden konnten, aufgenommen. Die letzte Column endlich enthält die berechneten Extinctionscoëfficienten b für das ganze eigentliche Absorptionsgebiet.

Mit Hülfe dieser Zahlen sind endlich auch die theoretischen Curven (Taf. IV Fig. 2) construiert, und zwar selbstverständlich die Absorptionscurven in demselben Maassstab wie die Refractionscurven; nur sind die ersteren der Raumersparniss wegen bedeutend heraufgerückt. Die beobachteten Stücke der Refractionscurven fallen in der Figur nahezu mit den berechneten zusammen.

Tabelle V.

Concentrirte Lösung.

 $\alpha = 0,036\ 486$ $\beta = 0,001\ 024\ 0$ $\mathfrak{D} = 0,005\ 797\ 0$ $\lambda_m = 0,5801$

Sc.	n	a		δ	b
		beobachtet	berechnet		
43	—	1,37660	1,37659	+ 1	0,0007
42	—	1,37835	1,37831	+ 4	0,0010
41	1,37148	1,38023	1,38027	— 4	0,0014
40	—	1,38265	1,38270	— 5	0,0019
39,4	—	1,38432	1,38429	+ 3	0,0024
39	—	1,38566	1,38552	+ 14	0,0028
38,6	—	1,38715*	1,38680	+ 35	0,0032
37	1,37371	—	1,3931	—	0,0062
36	—	—	1,3982	—	0,0098
35	—	—	1,4045	—	0,0166
34	—	—	1,4111	—	0,0320
33	—	—	1,4096	—	0,0510
32	1,37605	—	1,3913	—	0,0717
31	—	—	1,3544	—	0,0696
30	—	—	1,3391	—	0,0484
28	—	—	1,3418	—	0,0222
26	—	—	1,3492	—	0,0123
24	—	—	1,3546	—	0,0080
20	1,38194	—	1,3617	—	0,0045
15	—	—	1,3673	—	0,0028
10	1,38544	—	1,3712	—	0,0021
7	—	1,37326	1,37322	+ 4	0,0018

Tabelle VI.

Normallösung ($^{2/3}$).

$\alpha = 0,021\ 642$

$\mathfrak{D} = 0,003\ 452\ 3$

$\beta = 0,000\ 910\ 1$

$\lambda_m = 0,586\ 16$

Sc.	n	beobachtet	α berechnet	δ	b
42	—	1,36993	1,36982	+11	—
41	1,36591	1,37128	1,37132	- 4	—
40	—	1,37301	1,37308	- 7	0,0012.4
39	—	1,37495	1,37510	-15	0,0018.2
38	—	1,37763	1,37756	+ 7	0,0027.8
37	1,36806	1,38122*	1,38038	+84	0,0042.7
36	—	—	1,3839.1	—	0,0069.6
35	—	—	1,3881.3	—	0,0123.2
34	—	—	1,3909.8	—	0,0245.9
33	—	—	1,3854.1	—	0,0376.8
32	1,37038	—	1,3682.1	—	0,0447.4
31	—	—	1,3508.7	—	0,0340.8
30	—	—	1,3480.1	—	0,0220.5
28	—	—	1,3523.1	—	0,0104.1
26	—	—	1,3567.8	—	0,0060.2
24	—	—	1,3600.4	—	0,0040.6
20 *	1,37557	1,36449	1,36443	+ 6	0,0023.9
18,8*	—	1,36560	1,36557	+ 3	0,0020.8
18	—	1,36620	1,36620	0	0,0015.7
17	—	1,36690	1,36698	- 8	—
16	—	1,36774	1,36771	+ 3	—
15	—	1,36853	1,36846	+ 7	—
14	—	1,36913	1,36906	+ 7	—
13	—	1,36977	1,36962	+15	—
11,8*	—	1,37050	1,37039	+11	—
10	1,37958	1,37150	1,37149	+ 1	—
8	—	1,37267	1,37249	+18	—

Tabelle VII.

Concentration ($^{2/3}$).

$\alpha = 0,015\ 592$

$\mathfrak{D} = 0,002\ 188\ 0$

$\beta = 0,000\ 515\ 4$

$\lambda_m = 0,589\ 92$

Sc.	n	beobachtet	α berechnet	δ	b
42	—	—	1,36590	—	—
41	1,36349	1,36698	1,36702	- 6	—
40,2*	—	1,36802	1,36809	- 7	—
39	—	1,36966	1,36985	-19	0,00123
38	—	1,37160	1,37162	- 2	0,00190
37	1,36551	—	1,37366	—	0,00297
36	—	—	1,37616	—	0,00496
35	—	—	1,37904	—	0,00902
34	—	—	1,37989	—	0,01819

Sc.	n	beobachtet ^a	berechnet	δ	b
33.	—	—	1,37385	—	0,02631
32	1,36765	—	1,36189	—	0,02725
31	—	—	1,35413	—	0,01854
30	—	—	1,35396	—	0,01188
28	—	—	1,35736	—	0,00574
26	—	—	1,36030	—	0,00341
24	—	—	1,36249	—	0,00233
20	1,37242	—	1,36575	—	0,00138
17	—	1,36772*	1,36752	+ 20	0,00105
16	—	1,36811	1,36808	+ 3	0,00097
15	—	1,36879	1,36867	+ 12	—
14	—	1,36922	1,36914	+ 8	—
13	—	1,36956	1,36959	— 3	—
12	—	1,37021	1,37013	+ 8	—
11	—	1,37060	1,37060	0	—
10	1,37609	—	1,37108	— 7	—
9	—	1,37146	1,37150	— 4	—
8	—	1,37191	1,37190	+ 1	—
7	—	1,37232	1,37242	— 10	—

Tabelle VIII.

Concentration ($\frac{1}{3}$).

$\alpha = 0,009\ 535$

$\mathfrak{D} = 0,001\ 131\ 8$

$\beta = 0,000\ 105\ 5$

$\lambda_m = 0,591\ 93$

Sc.	n	beobachtet ^a	berechnet	δ	b
42	—	1,36197*	1,36200	— 3	—
41	1,36100	1,36279	1,36284	— 5	—
40	—	1,36359	1,36376	— 17	—
39	—	1,36464	1,36476	— 12	0,00066
38	—	1,36591	1,36591	0	0,00103
37	1,36288	1,36759*	1,36716	+ 43	0,00162
36	—	—	1,36871	—	0,00274
35	—	—	1,37038	—	0,00507
34	—	—	1,37058	—	0,01021
33	—	—	1,36678	—	0,01411
32	1,36485	—	1,36076	—	0,01353
31	—	—	1,35782	—	0,00879
30	—	—	1,35823	—	0,00560
28	—	—	1,36033	—	0,00276
26	—	—	1,36213	—	0,00166
24	—	—	1,36353	—	0,00115
22	—	1,36481*	1,36473	+ 8	0,00086
21	—	1,36528*	1,36524	+ 4	0,00076
20	1,36918	1,36573	1,36576	— 3	0,00068
19	—	1,36627	1,36622	+ 5	—
18	—	1,36676	1,36666	+ 10	—
17	—	1,36720	1,36712	+ 8	—

Sc.	n	beobachtet ^a	berechnet	δ	b
16	—	1,36767	1,36754	+13	—
15	—	1,36808	1,36800	+ 8	—
14	—	1,36850	1,36837	+13	—
13	—	1,36888	1,36873	+15	—
12	—	1,36924	1,36915	+ 9	—
11	—	1,36955	1,36953	+ 2	—
10	1,37248	1,36992	1,36992	0	—
9	—	1,37028	1,37027	+ 1	—
8	—	1,37063	1,37062	+ 1	—
7	—	1,37100	1,37103	— 3	—

Tabelle IX.

Concentration ($^{1/12}$).

$\alpha = 0,002\,779$

$\mathfrak{D} = 0,000\,278\,1$

$\beta = 0,000\,012\,3$

$\lambda_m = 0,5932$

Sc.	n	beobachtet ^a	berechnet	δ	b
42	—	—	1,35824	—	—
41	1,35841	1,35887	1,35886	+1	—
40	—	1,35950	1,35947	+3	—
39	—	1,36006	1,36006	0	0,00017
38	—	1,36068	1,36068	0	0,00026
37	1,36025	1,36136	1,36132	+4	0,00042
36	—	—	1,36201	—	0,00070
35	—	—	1,36274	—	0,00131
34	—	—	1,36304	—	0,00264
33	—	—	1,36222	—	0,00353
32	1,36218	—	1,36103	—	0,00322
31	—	—	1,36074	—	0,00204
30	—	—	1,36115	—	0,00130
28	—	—	1,36221	—	0,00065
26	—	—	1,36317	—	0,00039
24	—	—	1,36402	—	0,00027
21	1,36607	1,36525	1,36520	+5	0,00018
19	—	1,36603	1,36594	+9	0,00015
17	—	1,36669	1,36664	+5	—
15	—	1,36737	1,36737	0	—
13	—	1,36801	1,36798	+3	—
11	1,36932	1,36865	1,36868	—3	—
9	—	1,36924	1,36932	—8	—

Tabelle X.

Concentration ($1/30$).

$\alpha = 0,001\,376$

$\mathfrak{D} = 0,000\,751\,0$

$\beta = 0$

$\lambda_m = 0,594\,01$

Sc.	n	beobachtet	α berechnet	δ	δ
42	1,35738	—	1,35748	—	—
40	—	1,35858	1,35854	+ 4	—
38	—	1,35951	1,35954	— 3	0,00007.1
37	1,35972	1,36011	1,36002	+ 9	0,00011.4
36	—	1,36079*	1,36050	+29	0,00019.5
35	—	—	1,36100	—	0,00036.7
34	—	—	1,36139	—	0,00073.3
33	—	—	1,36139	—	0,00095.8
32	1,36165	—	1,36132	—	0,00084.9
31	—	—	1,36156	—	0,00053.2
30	—	—	1,36194	—	0,00034.0
29	—	1,36261*	1,36233	+28	0,00023.5
28	—	1,36286	1,36274	+12	0,00017.0
27	—	1,36316	1,36311	+ 5	0,00013.1
25	—	1,36392	1,36390	+ 2	0,00008.5
23	—	1,36461	1,36460	+ 1	—
21	1,36553	1,36524	1,36530	— 6	—
19	—	1,36600	1,36598	+ 2	—
17	—	1,36666	1,36664	+ 2	—
15	—	1,36732	1,36733	— 1	—
14	—	1,36768	1,36763	+ 5	—
13	—	1,36799	1,36792	+ 7	—
11	1,36876	1,36865	1,36859	+ 6	—

Durchgeht man die Tabellen im einzelnen, so war zunächst die Lösung der Tabelle V so undurchsichtig, dass ausser den sieben Beobachtungen im Roth nur eine einzige im Blau gemacht werden konnte. Da natürlich die Unsicherheit der Einstellung mit der Annäherung an den Absorptionsstreifen wächst und die anvisirten Collimatorfäden, immer blasser und verschwommener werdend, sich schliesslich im Hintergrunde verlieren, so wird es kaum auffallen, dass in Tabelle V, VI, VIII und X die extremen Differenzen im Roth ungewöhnlich gross sind. Das Gleiche gilt bezüglich der blauen Grenze von Tabelle VII und X. Bemerkenswerther Weise sind diese starken Abweichungen sämmtlich positiv.

Während im übrigen namentlich die beiden letzten Tabellen befriedigen, schneiden sich für die stärkeren Concen-

trationen die beobachtete und berechnete Curve in zwei Punkten im Roth, und zwar sind für alle die Differenzen der Zwischenpunkte negativ und überschreiten wohl auch die gewöhnliche Grösse der Beobachtungsfehler. Im Blau dagegen sind die δ vorwiegend positiv und kleiner.

Vielleicht macht sich hier eben der unter (4) angedeutete Einfluss der Unsymmetrie der Absorption bemerkbar. Jedenfalls würde die Uebereinstimmung eine noch bessere geworden sein, wenn man die von uns als constant behandelten Coëfficienten α und c gleichfalls als mit der Concentration veränderlich angenommen hätte. Indess möge es bei der Vierzahl der Variabeln sein Bewenden haben.

II. Die Absorptionsbestimmungen.

14. Der Apparat. Um die auf ihre Refraction untersuchten Cyaninlösungen soweit wie möglich auch auf Absorption zu prüfen, bediente man sich des Glan'schen Spectrophotometers¹⁾, und zwar in derjenigen Form, wie sie gegenwärtig von Schmidt und Haensch in Berlin construiert wird. Da Einrichtung und Handhabung des Instrumentes durch die Arbeiten Hrn. Glan's selbst genügend bekannt sind, und da andererseits das benutzte Exemplar kurz vorher Hrn. Pulfrich zur Ausführung einer eigenen Untersuchung gedient hat, so werde ich mich auf die nöthigsten Angaben beschränken.

Bekanntlich unterscheidet sich das Photometer von einem in grösserem Maassstab ausgeführten Spectroskop mit Scala und verschiebbarem Vierordt'schen Ocularspalt nur durch die Einrichtung des Collimatorrohres. Der verticale Spalt desselben, vor den die zu untersuchenden Flüssigkeiten in einem später zu beschreibenden Gefässe gebracht wurden, ist durch einen die Mitte durchziehenden schmalen Metallstreifen in zwei Hälften getheilt, deren Bilder durch ein doppelt brechendes Prisma in der Focalebene des Fernrohrs bis zur scharfen Berührung genähert werden. Beide Bilder sind senkrecht zu einander polarisirt, und sofern sie durch ungleiche einfallende Lichtmengen ungleich intensiv beleuchtet

1) Glan, Wied. Ann. 1. p. 351. 1877.

werden, können sie mittelst Drehung eines eingeschalteten Nicols auf gleiche Helligkeit zurückgeführt werden.

Nennt man i_1 , resp. i_2 die Intensität des durch beide Spaltheilten eingedrungenen Lichtes, und α den zur Herbeiführung gleicher Helligkeit nöthigen Drehungswinkel, so besteht die Beziehung:

$$\frac{i_1}{i_2} = k \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

unter k eine Constante verstanden. Entspricht insbesondere der Gleichheit der Beleuchtung ($i_1 = i_2$) ein Drehungswinkel α' , so wird $k = \cot^2 \alpha'$.

Dieser Drehungswinkel α' hat sich bei dem benutzten Instrument als für alle Farben gleich erwiesen. Um endlich die Scalentheile in Wellenlängen ausdrücken zu können, waren zuvor die Fraunhofer'schen und wichtigeren Flammenlinien bei directer Beobachtung in die Scala eingetragen. Man verzeichnete dann auf Coordinatenpapier die Scalentheile als Abscissen, die bekannten Wellenlängen der erwähnten Linien als Ordinaten, und erhielt so eine zu den nöthigen Interpolationen hinlänglich brauchbare Curve.

Sämmtliche Messungen wurden bei der ruhigen, constanten Flamme einer Petroleumlampe ausgeführt, und da die Durchsichtigkeit der zu untersuchenden Lösungen, selbst der schwächsten unter ihnen, für diese Lichtquelle verhältnissmässig gering war, so kam es darauf an, sie in möglichst dünnen Schichten vor den Spalt zu bringen. Es gelang das für die vier schwächeren Lösungen in folgender Weise. Man brachte einige Tropfen derselben zwischen zwei Glasplatten, die durch ein recht dünnes Glimmerblättchen auseinander gehalten wurden, und sorgte dafür, dass auch der Zwischenraum zwischen Glas und Glimmer von der Flüssigkeit erfüllt wurde. Beim Hindurchsehen erhielt man so zwei ungleich helle Felder, und hatte also nur nöthig, dieselben vor je einer Spaltheilte des Photometers aufzustellen. Da bei dieser Vorrichtung die Refractionsindices von Flüssigkeit und Glimmer leidlich gleich, und andererseits das Quadrat der Extinctionsindices ausserordentlich klein ist, so wird die Schwächung des Lichtes beim Uebergang von Lösung in Glimmer

und von Glimmer in Lösung annähernd vernachlässigt werden dürfen (ebenso die Ungleichheit der Spiegelung und Brechung seitens der hinteren Glasplatte) und daher für beide Felder, resp. Spalthälften nur diejenige Verschiedenheit übrig bleiben, die von dem Durchlaufen der Glimmerschicht für die eine und einer gleich dicken Flüssigkeitsschicht für die andere herrührt. Man wird daher die Dicke (d) des Glimmerblättchens als Dicke der wirksamen Schicht bezeichnen dürfen.

15. Berechnung der Extinctionscoefficienten; sphärometrische Dickenbestimmungen. Dies vorausgesetzt, werden sich die Amplituden des zu beiden Spalthälften gelangenden Lichtes verhalten wie $1:e^{-2\pi/\lambda} (bd)$, unter e die Grundzahl des natürlichen Logarithmensystems verstanden. Und da das Verhältniss ihrer Intensitäten als der Quadrate beider die vorstehende Gleichung befriedigen, so hat man:

$$e^{\frac{4\pi}{\lambda} bd} = \cot^2 \alpha' \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

folglich in Brigg. Logarithmen:

$$(12) \quad \frac{4\pi}{\lambda} bd \log e = \log (\cot^2 \alpha' \operatorname{tg}^2 \alpha),$$

welche Gleichung zur Bestimmung des einer Wellenlänge λ sich zuordnenden Extinctionscoefficienten b dient, wenn ausser α' und α auch noch d bekannt ist.

Die Dicken der Glimmerblättchen wurden mittelst eines Sphärometers bestimmt, dessen Constante (Verschiebung der Schraubenspitze pro 500theiligen Grad) = 0,000 856 mm war. Wegen der Düntheit der Blättchen und der Kleinheit ihrer Oberfläche, die trotz der unvermeidlich aufgeworfenen Ränder mit einer ebenso kleinen, dicken planparallelen Glasplatte überdeckt werden musste, verlangte die Genauigkeit der Messung eine grössere Zahl von Ablesungen.

Hier bemerke ich nun vorab, dass die photometrische Untersuchung der oben genannten Lösungen nur bei den beiden dünnsten ($1/30$ und $1/12$) die ganze Breite des Absorptionsstreifens, incl. Maximum, durchschreiten konnte, während der Apparat für die concentrirteren ($1/3$ und $2/3$)

schon in einiger Entfernung vom Absorptionsstreifen seine Dienste versagte. Sofern daher für gegenwärtige Arbeit nur die Aufnahme der beiden vollständigen Versuchsreihen von Interesse ist, so theile ich in der folgenden kleinen Tabelle auch nur die Dickenbestimmungen der beiden bezüglichen Glimmerblättchen mit:

Tabelle XI.

$C = \frac{1}{88}$	27	26	27	28	28	26	27	Mittel: 27,0
$C = \frac{1}{12}$	20	22	21	21	20	22	22	Mittel: 21,3.

Die Zahlen dieser Tabelle sind Sphärometergrade. Mit Hülfe des obigen Reductionsfactors ergibt sich daraus in Millimetern:

$$d_{\frac{1}{88}} = 0,0231 \text{ mm}; \quad d_{\frac{1}{12}} = 0,0183 \text{ mm}.$$

16. Die Beobachtungsreihen. Hiernach sind für die genannten Concentrationen die unmittelbaren Ergebnisse der photometrischen Messung in den Tabellen XII und XIII zusammengestellt. Die erste Columnne enthält die Scalentheile des Glan'schen Apparates, die zweite die entsprechenden Wellenlängen. In der dritten findet man sodann die Drehungswinkel α (der Nonius gab einzelne Minuten; man beschränkte sich auf Ablesungen im ersten Quadranten), während die Constante α' einer jeden Tabelle vorgedruckt ist, in der vierten stehen die Quotienten der sogenannten übrig bleibenden Lichtmengen ($J = i_2/i_1$), und in der fünften endlich die mittelst Gleichung (12) berechneten Extinctionsindices b .

Tabelle XII.

Concentration ($\frac{1}{88}$).

$$d = 0,0231 \text{ mm} \quad \alpha' = 43^\circ 0'$$

Sc.	λ	α	J	b
15,1	0,6528	$43^\circ 20'$	0,977	0,00005
15,6	0,6339	$43^\circ 40'$	0,954	0,00010
16,1	0,6158	$46^\circ 45'$	0,770	0,00056
16,4	0,6068	$50^\circ 38'$	0,585	0,00112
16,8	0,5949	$52^\circ 38'$	0,507	0,00139
17,1	0,5856	$51^\circ 43'$	0,542	0,00124
17,6	0,5723	$48^\circ 45'$	0,669	0,00079
18,1	0,5604	$46^\circ 55'$	0,761	0,00053
18,6	0,5490	$45^\circ 5'$	0,865	0,00028
19,1	0,5383	$44^\circ 17'$	0,914	0,00017
20,1	0,5192	$43^\circ 5'$	0,994	0,00001

Tabelle XIII.

Concentration ($\frac{1}{12}$).

$$d = 0,0183 \text{ mm} \quad \alpha' = 44^\circ 0'$$

Sc.	λ	α	J	b
15,5	0,6375	$45^\circ 10'$	0,922	0,00023
16,0	0,6203	$50^\circ 10'$	0,649	0,00117
16,3	0,6102	$55^\circ 7'$	0,453	0,00210
16,5	0,6045	$57^\circ 40'$	0,374	0,00259
16,7	0,5975	$59^\circ 15'$	0,330	0,00288
17,0	0,5889	$59^\circ 8'$	0,335	0,00279
17,3	0,5800	$57^\circ 12'$	0,387	0,00239
17,5	0,5750	$55^\circ 13'$	0,450	0,00200
18,0	0,5630	$51^\circ 50'$	0,576	0,00135
18,5	0,5510	$49^\circ 5'$	0,701	0,00085
19,0	0,5402	$47^\circ 12'$	0,800	0,00053
20,0	0,5210	$45^\circ 5'$	0,927	0,00017

Die Beobachtungen wurden in der Richtung vom Roth zum Violett hin ausgeführt; die mittlere Temperatur betrug etwa 25°. Noch überzeugte man sich durch einen directen Versuch, dass selbst erheblichere Temperaturänderungen die Resultate der Messung nicht beeinflussen konnten. Dagegen mag allerdings die nicht ganz zu vermeidende Verdunstung und ebenso eine leichte Aenderung des Winkels α' infolge von Helligkeitsschwankungen der Lampe die einzelnen Zahlen einer (etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch nehmenden) Reihe um mehr oder weniger gegen einander verschoben haben.

17. Berechnung der Absorptionscurven. Wir benutzen zu dem Ende die zweite der Gleichungen (2), und um die Rechnung selbständig durchführen zu können, werde in Anbetracht der geringen Ausbuchtungen der entsprechenden Refractionscurven der in $2ab$ vorkommende Brechungsindex a näherungsweise durch den des Lösungsmittels n_0 oder noch einfacher durch den ungefähren Mittelwerth von n_0 für die charakteristische Abscisse λ_m ersetzt. Nennen wir ihn n_m , setzen abkürzungsweise:

$$(13) \quad \frac{\mathfrak{D}g}{2n_m} = \mathfrak{D}', \quad \mathfrak{D} = \frac{\mathfrak{D}' 2n_m}{g}$$

und führen endlich noch mittelst Gl. (1) die Mittelabscisse λ_μ ein, so erhält das Absorptionsgesetz die sehr bequeme Form:

$$(14) \quad \frac{b}{\lambda} = \frac{\mathfrak{D}'}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \gamma}, \quad \gamma = g^2(\lambda_\mu^2 + \frac{1}{4}g^2).$$

Das Verfahren ist demnach folgendes. Man construirt zunächst die Curve der beobachteten Extinctionscoefficienten und entnehme der Zeichnung den Werth von λ_μ . Sodann genügen zwei Beobachtungspaare, um mittelst des Ausdrucks:

$$(15) \quad \frac{b_1}{\lambda_1}(\lambda_1^2 - \lambda_\mu^2)^2 - \frac{b_2}{\lambda_2}(\lambda_2^2 - \lambda_\mu^2)^2 = \gamma \left(\frac{b_2}{\lambda_2} - \frac{b_1}{\lambda_1} \right)$$

die Constante γ und durch deren Substitution in Gl. (14) auch \mathfrak{D}' berechnen zu können. Weiter findet man (bei Vernachlässigung von g^4) hinlänglich genau: $g^2 = \gamma/\lambda_\mu^2$ und daraus endlich auch \mathfrak{D} .

Bei dieser Constantenbestimmung benutzte man vier Punkte, die dem Scheitelpunkt der Curve ziemlich nahe lagen, je zwei auf der rechten und je zwei auf der linken Seite desselben, und erhielt so zunächst zwei Werthe von γ , aus denen man das Mittel nahm. Der daraus abgeleitete Endwerth von \mathfrak{D} ist ebenso das Mittel aus den vier Einzelwerthen desselben. Für den mittleren Brechungsexponenten endlich wurde angenommen $n_m = 1,36$.

18. Resultate. Sämmtliche Constanten findet man am Kopf der Tabellen XIV und XV. Dieselben enthalten ausser den Wellenlängen die beobachteten und die berechneten Extinctionsindices sowie die Differenzen zwischen beiden. Wegen der bereits angedeuteten Fehlerquellen sind dieselben alle auf fünf Stellen abgerundet, und sofern eine eingehende Prüfung der Gleichung (14) nach den Arbeiten der Herren Hesse und Pulfrich vorläufig unnöthig schien, darf die erzielte Uebereinstimmung — die Abweichungen erreichen im Mittel eben eine Einheit der vierten Decimale — als ausreichend gelten. Wollte man hiernach den Absorptionsgang construiren, so würden die beobachteten Curven, entsprechend den grösseren Differenzen δ nach dem Roth zu, etwas weniger symmetrisch ausfallen als die berechneten.

Tabelle XIV.

Concentration ($1/30$).

$$\mathfrak{D} = 0,000\ 102 \quad g^2 = 0,00209$$

$$\lambda_\mu = 0,5940$$

λ	b		δ
	beobachtet	berechnet	
0,6528	0,00005	0,00018	-13
0,6339	0,00010	0,00035	-25
0,6158	0,00056	0,00082	-26
0,6068	0,00112	0,00108	+ 4
0,5949	0,00139	0,00139	0
0,5856	0,00124	0,00121	+ 3
0,5723	0,00079	0,00072	+ 7
0,5604	0,00053	0,00043	+10
0,5490	0,00028	0,00028	0
0,5383	0,00017	0,00020	- 3
0,5192	0,00001	0,00012	-11

Tabelle XV.

Concentration ($1/12$).

$$\mathfrak{D} = 0,000\ 239 \quad g^2 = 0,00262$$

$$\lambda_\mu = 0,5930$$

λ	b		δ
	beobachtet	berechnet	
0,6375	0,00023	0,00073	-50
0,6203	0,00117	0,00138	-21
0,6102	0,00210	0,00199	+11
0,6045	0,00259	0,00245	+14
0,5975	0,00288	0,00283	+ 5
0,5889	0,00279	0,00281	- 2
0,5800	0,00239	0,00231	+ 8
0,5750	0,00200	0,00190	+10
0,5630	0,00135	0,00120	+15
0,5510	0,00085	0,00077	+ 8
0,5402	0,00053	0,00054	- 1
0,5210	0,00017	0,00032	-15

Das Mittel aus den beiden Werthen von g^2 ist 0,00235; in etwas anderer Weise behandelt ergab sich:

$$g^2 = 0,00231,$$

und dieser Werth ist allen Refractionsrechnungen zu Grunde gelegt. Vielleicht hätte eine etwas kleinere (möglicher Weise mit Zunahme der Concentration etwas abnehmende) Zahl den Beobachtungen namentlich nach dem Roth hin noch besser genügt.¹⁾

Schlussfolgerungen.

19. Beziehungen der Constanten zur Concentration. In beiden Theilen der Arbeit ist bisher jede Versuchsreihe für sich behandelt, und es konnte dargethan werden, dass sowohl die Refractionscurve wie die Absorptionscurve den für sie aufgestellten (Näherungs-) Gesetzen befriedigend entsprechen, und dass die immerhin vorhandenen kleinen Abweichungen aus einer Reihe von Ursachen erklärbar sind. Im Folgenden gebe ich zunächst in den Tabellen XVI und XVII eine Zusammenstellung sämtlicher Constanten, wie sie aus beiden Methoden abgeleitet wurden.

Tabelle XVI.

Die Constanten der Refraction.

Conc.	\mathfrak{D}	α	β	λ_m
$\frac{1}{30}$	0,000 075	0,00138	0	0,5940
$\frac{1}{12}$	0,000 278	0,00278	0,000 012	0,5932
$\frac{1}{6}$	0,001 132	0,00953	0,000 105	0,5919
$\frac{2}{3}$	0,002 188	0,01559	0,000 515	0,5899
$\frac{3}{3}$	0,003 452	0,02164	0,000 910	0,5862
$\frac{5}{3}$	0,005 797	0,03649	0,001 024	0,5801

Tabelle XVII.

Die Constanten der Absorption.

Conc.	\mathfrak{D}	λ_μ
$\frac{1}{30}$	0,000 102	0,5940
$\frac{1}{12}$	0,000 239	0,5930

Was zunächst die erstere Tabelle betrifft, so lehrt ein Blick auf die beiden ersten Columnen derselben, dass die

1) Vgl. die Anmerkung auf p. 487.

Dispersionsconstante \mathfrak{D} der Concentration proportional ist. Da diese Beziehung für die fünf ersteren Lösungen zutrifft, so ist die unbekannte Concentration der letzteren nahezu als $\frac{2}{3}$ zu bezeichnen. Weil indess für die genaue Ermittlung der Concentrationsverhältnisse weniger die verwickelte Refraction als vielmehr die einfachere Absorption geeignet scheint, so möge es auch dahingestellt bleiben, welche der beiden Constanten D und \mathfrak{D} ($= D\lambda_m^2$) der Proportionalitätsbeziehung am besten entspricht.

Auch die Constanten α befolgen im ganzen ziemlich das nämliche Gesetz, dagegen dürfte das Verhältniss $\beta:\alpha$ wohl erst durch eine Erweiterung der Beobachtungsgrenzen zum Violett hin klarzustellen sein. In Beziehung endlich auf die charakteristische Wellenlänge λ_m (als empirische Schwerpunktsabscisse der Absorptionscurve) bemerkt man, dass im ganzen gleichen Zuwächsen der Concentration gleiche Abnahmen derselben sich zuordnen.

Die in Tabelle XVII aufgeführten λ_μ sind den bezüglichen λ_m ($= \sqrt{\lambda_\mu^2 + \frac{1}{4}g^2}$) als gleich zu betrachten. Wenn sich ferner das Verhältniss der Dispersionsconstanten \mathfrak{D} nicht gleich dem Concentrationsverhältniss 3, sondern gleich 2,4 herausstellte, so rührt das lediglich von den Fehlern der sphärometrischen Messung her.¹⁾ In der That habe ich wiederholt gerade für dünne Lösungen die genaue Proportionalität von Absorption und Concentration durch directe Versuchsreihen bestätigt gefunden, und vorstehende Tabelle XVI macht dieselbe nun auch für stärkere Lösungen wahrscheinlich.

20. Identität der beiderlei Constanten. Wenn gegenwärtige Arbeit sich die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Refraction und Absorption zur Aufgabe stellte, und wenn insbesondere unter 3 erörtert wurde, wie das Dispersionsgesetz durch simultane Verwerthung beider Erscheinungen zu verificiren sei, so glaube ich nunmehr am

1) Eine spätere Wiederholung der Absorptionsversuche zum Zweck ihrer Controle und unter Anwendung eines einzigen Glimmerblättchens war leider durch einen unglücklichen Zufall unmöglich gemacht.

Ziele zu stehen. Vergleicht man nämlich die einander entsprechenden Dispersionsconstanten der Tabellen XVI u. XVII, wie sie beide Beobachtungsmethoden unter Zugrundelegung einer nahezu gleichen Reibungsconstante ergeben haben, so dürfen dieselben meines Erachtens in Anbetracht der geringen Genauigkeit des sphärometrischen Verfahrens und andererseits auch des Näherungscharakters der zur Berechnung benutzten Formeln wohl als gleich erachtet werden. Bildet man für jede der beiden Lösungen den Mittelwerth, so stehen die so gewonnenen Zahlen:

$$\mathfrak{D}_{\frac{1}{m}} = 0,000\,088; \quad \mathfrak{D}_{\frac{1}{15}} = 0,000\,258$$

auch im genauen Concentrationsverhältniss 1:3.

Ich halte demnach das von mir aufgestellte Dispersionsgesetz (und zwar in seiner allgemeinsten Fassung) durch gegenwärtige Arbeit in allen Hauptpunkten für experimentell erwiesen.

Dieses Ziel ist erreicht worden unter wirksamer Beihülfe des vorbeschriebenen Fixators, dessen bisherige provisorische Ausführung freilich die Lösung mancher Einzelfrage für jetzt noch beschränkt hat.

Bonn, im Januar 1881.

II. Ueber das Verhältniss der Intensitäten der beiden Natriumlinien; von Dr. W. Dietrich,

Docent an der technischen Hochschule zu Stuttgart.

Eine Intensitätsvergleichung von Strahlen verschiedener Wellenlängen durch das Auge ist bekanntlich im allgemeinen nicht zulässig; nur in einem Falle treten keine physiologischen Schwierigkeiten bei einer derartigen Vergleichung auf, nämlich wenn der Unterschied der Wellenlängen sehr klein ist. Und in diesem Falle darf man auch wohl voraussetzen, dass man keinen grossen Fehler begeht, wenn man aus der optischen die mechanische Intensitätsgleichheit folgert. Mit Hülfe dieser Voraussetzung

ist es möglich, das Verhältniss der mechanischen Intensitäten der beiden Natriumlinien auf einfache Weise zu finden; man kann also für das Spectrum des glühenden Natriumdampfes eine Aufgabe lösen, die in ihrer allgemeinen Fassung der Spectrophotometrie noch in sehr geringem Maasse zugänglich ist.

Anwendung möglichst starker Dispersion ist selbstverständlich, um dem Auge durch räumliche Trennung der zwei Natriumlinien das Auseinanderhalten derselben zu erleichtern; ich benutzte deshalb die vier Flintglasprismen des der hiesigen technischen Hochschule gehörenden grossen Spectrometers von Albrecht in Tübingen, von welchen zwei brechende Winkel von 60° , die anderen solche von 30° besitzen. An dem Spectrometer ist ein Vierordt'scher Doppelspalt angebracht, der, wie bekannt, zwei übereinanderstehende Spectra zu entwerfen gestattet. Um genaue Vergleichung der minder brechbaren Linie D_α des einen Spectrums mit der Linie D_β des anderen zu ermöglichen, müssen beide Linien unmittelbar übereinander stehen; die beiden Spectra müssen also gegeneinander verschoben sein, was am einfachsten vermittelt des Vierordt'schen Doppelspalts neuerer Construction mit vier Spaltschrauben geschieht, indem man den beiden Spalthälften die entsprechende, durch Versuche zu findende Verschiebung ertheilt. Von der Spaltweite ist man bei einem Linienspectrum unabhängig, aber selbstverständlich ist es am zweckmässigsten, die Breiten der übereinander stehenden Spaltbilder genau gleich gross zu machen, weil das Auge sonst leicht verleitet wird, die breitere Fläche für die hellere zu halten.

Nachdem ich über die anzuwendende photometrische Vorrichtung mehrfache Vorversuche angestellt hatte, fand ich es am bequemsten, an dem benutzten Doppelspaltphotometer die folgende anzubringen:

Das Licht der Natriumflamme passirt vor dem Eintritt in den Spalt ein drehbares Nicol I, einen rechts- und linksdrehenden Doppelquarz, wie er im Soleil'schen Saccharimeter Verwendung findet, und ein festes Nicol II. Eine Sammellinse wirft das Bild des Doppelquarzes auf die Spalt-

ebene,
Quarz
nungs
den, 2
versch
Drehu
beiden
sprün
I
austr
für d

Dreh
soda
der
eina
mite
eber
aus
anni
man
hier
oba
mec
tion
r.
stel

ebene, sodass man leicht das Bild der Trennungslinie beider Quarzhälften zum Zusammenfallen bringen kann mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften. Die übereinanderstehenden, zu vergleichenden Spectrallinien D_α und D_β bieten dann verschiedene Polarisationsverhältnisse dar. Durch passende Drehung des Nicols I lässt sich Gleichheit der Intensität beider Linien erzielen und aus seiner Stellung auf das ursprüngliche Intensitätsverhältniss schliessen.

In Fig. 1 und 2 habe das aus dem beweglichen Nicol I austretende Licht die Polarisationsebene I; dieselbe erleide für die Linie D_α in der einen Hälfte des Doppelquarzes die

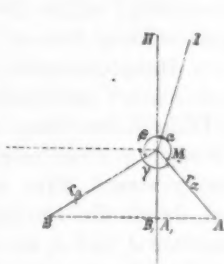


Fig. 1.

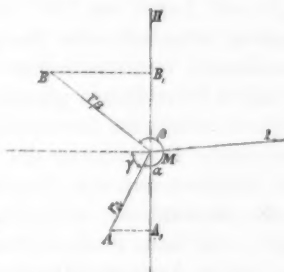


Fig. 2.

Drehung α , für D_β in der anderen Hälfte die Drehung $-\beta$, sodass vor dem Eintritt des Lichts in das Nicol II $\alpha + \beta$ der Winkel ist, welchen die Polarisationsebenen der übereinanderstehenden, zu vergleichenden Strahlen D_α und D_β miteinander bilden. Nicol II gibt beiden die Polarisations Ebene II, welche so liegt, dass der Austritt der zwei Strahlen aus demselben mit gleicher optischer, und also auch sehr annähernd mit gleicher mechanischer Intensität erfolgt. Sieht man von der geringen Verschiedenheit der Wellenlängen hier ganz ab — und die weiter unten angegebenen Beobachtungsergebnisse zeigen, dass man das darf — so sind die mechanischen Intensitäten der Strahlen D_α und D_β proportional zu setzen den Quadraten der Schwingungsamplituden r_α und r_β . Es sei γ der Winkel, um welchen nach Herstellung der Intensitätsgleichheit die Polarisations Ebene MA

von D_a im gleichen Sinne wie durch den Doppelquarz noch weiter gedreht werden muss, damit im Spectroskop D_a verschwindet (Fig. 1 und 2), dann hat man:

$$MA \cdot \cos AMA_1 = MB \cdot \cos BMB_1,$$

wobei in Fig. 1 A_1 und B_1 identisch sind. Es ergibt sich daraus:

$$\frac{r_\beta^2}{r_a^2} = \frac{\sin^2 \gamma}{\sin^2 (\alpha + \beta + \gamma)},$$

und zwar gleichermassen für den in Fig. 1, als für den in Fig. 2 dargestellten Fall gültig. Es gibt im allgemeinen vier verschiedene Stellungen des Nicols I, welche die gewünschte Intensitätsgleichheit hervorbringen; dabei sind jedoch je zwei Lagen um 180° verschieden, sodass die zwei den Figuren entsprechenden Hauptfälle übrig bleiben.

Man könnte vermuthen, dass der Hauptbestandtheil der soeben näher betrachteten photometrischen Vorrichtung, der Doppelquarz, eine ganz bestimmte Dicke haben muss, damit eine fehlerhafte Bestimmung des Winkels γ einen möglichst geringen Einfluss auf das Resultat gewinnt. Eine solche fehlerhafte Bestimmung ist bedingt durch die Unfähigkeit des Auges, sehr nahe gleiche Intensitäten J_1 und J_2 zu unterscheiden; unser Auge verleitet uns, $J_1 = J_2$ zu setzen, wenn zwischen beiden die Beziehung $J_1 = J_2 (1 + \delta)$ besteht, wo δ eine kleine, subjectiven Einflüssen unterworfenen Grösse ist. Der auf diese Weise in der Bestimmung von γ auftretende sehr kleine Fehler $d\gamma$ bestimmt sich aus der Gleichung:

$$\frac{r_\beta^2 \cdot \sin^2 (\alpha + \beta + \gamma + d\gamma)}{r_a^2 \cdot \sin^2 (\gamma + d\gamma)} = 1 + \delta, \text{ während: } \frac{r_\beta^2 \sin^2 (\alpha + \beta + \gamma)}{r_a^2 \sin^2 \gamma} = 1 \text{ ist.}$$

Berechnet man unter Benutzung der gefundenen Grösse $d\gamma$ mit der fehlerhaften Einstellung $\gamma + d\gamma$ statt γ das Verhältniss:

$$\frac{r_\beta^2}{r_a^2} = \frac{\sin^2 \gamma}{\sin^2 (\alpha + \beta + \gamma)},$$

so erhält man statt des richtigen Werthes das Verhältniss $r_\beta^2 (1 + \delta) / r_a^2$.

Nimmt man nun an, die Grösse δ sei innerhalb gewisser Grenzen von der absoluten Grösse der Intensität unabhängig, was zwar nicht streng richtig ist, da bei Vergleichung sehr grosser Lichtstärken sowohl als sehr kleiner die Unsicherheit

des Urtheils weit grösser ist, als bei mittleren Helligkeitsverhältnissen, so zeigt sich, dass die Quarzdicke völlig gleichgültig für die Genauigkeit der Bestimmung der gesuchten Verhältnisse sich erweist. Muss man aber δ als eine Function der Intensität betrachten, welche sich mit letzterer rasch ändert, dann haben wir δ als abhängig von α und β anzunehmen, und die Dicke des Doppelquarzes kommt in Betracht. Ein näheres Eingehen auf diese Fragen wäre aber hier nutzlos.

Die Verwendung eines beliebigen Doppelquarzes, z. B. eines einem Soleil'schen Saccharimeter entnommenen, ist demnach gerechtfertigt.

Wie man bemerkt, wird bei der oben entwickelten Methode keine Rücksicht genommen auf die Verschiedenheit der Absorption, welche die beiden Natriumlinien in den von ihnen passirten Mitteln erleiden. Streng genommen hat jede der zwei Strahlengattungen ihren eigenen Absorptionscoefficienten, aber auch hier werden wir aus der Nähe der Linien auf ihr ziemlich identisches Verhalten schliessen dürfen. — Ein Umstand ist jedoch noch zu berücksichtigen. Die Absorption in beiden Hälften des Doppelquarzes kann wesentliche Verschiedenheit darbieten; um deren Einfluss zu eliminiren, drehe man bei einem zweiten Versuch den Doppelquarz, sodass seine vorher obere Hälfte jetzt zur unteren wird. Waren dann beim ersten Versuch die Intensitäten vor der Absorption durch den Doppelquarz proportional $n \cdot r_\alpha^2$ und $m r_\beta^2$, wo n und $m > 1$, so hätte man nach der Drehung $m r_\alpha'^2$ und $n r_\beta'^2$, also das wahre Intensitätsverhältniss $n r_\alpha^2 / m r_\beta^2 = m r_\alpha'^2 / n r_\beta'^2$. Hieraus:

$$\frac{n}{m} = \frac{r_\alpha}{r_\beta} \cdot \frac{r'_\alpha}{r'_\beta}.$$

Will man, um eine Beobachtungsreihe nicht zu unterbrechen, den Doppelquarz nicht drehen, so kann man das richtige Intensitätsverhältniss auch durch einfache, ein für allemal geltende Bestimmung des Absorptionscoefficienten der Doppelquarzhälften (etwa nach der Vierordt'schen Methode) finden. Das nämliche kann aber auf dieselbe Weise

auch ohne Trennung der zusammenge kitteten Hälften erreicht werden; für den von uns benutzten Quarz z. B. ergab sich in einer Lage in der Gegend der *D*-Linien bei Benutzung einer Petroleumflamme:

Weite des oberen Spalts = a , des unteren = 100,00 (Mittelzahl), in der zweiten Lage:

Weite des oberen Spalts = a , des unteren = 99,67; bei diesen Weiten waren das obere und das untere Spectrum von gleicher Intensität.

War bei durchweg gleicher Spaltweite a in der ersten Lage die Intensität des oberen Spectrums an der bezeichneten Stelle = J_1 , des unteren = J_2 , so hat man:

$$J_1 = \frac{100,00}{a} J_2 \quad \text{und} \quad J_2 = \frac{99,67}{a} J_1, \quad \text{woraus:}$$

$$a^2 = 100,00 \times 99,67, \quad a = 99,83, \quad J_1 = 1,0017 J_2.$$

Mit Hülfe der letztgewonnenen Zahl kann man das Verhältniss r_β^2/r_α^2 leicht auf gleiche Absorption in beiden Doppelquarzhälften reduciren; im vorliegenden Fall ist das nicht einmal nöthig, da sich J_1 und J_2 nur um etwa zwei Tausendstel unterscheiden.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, und insbesondere um über die zu erreichende Genauigkeit ein Urtheil zu gewinnen, wurde das Licht einer Bunsenflamme, in welcher Natriumsalz verdampfte, als Parallelstrahlenbündel durch das Nicol und den Quarz zu dem Spalt geführt. Hierdurch wurde ziemlich constante Helligkeit erzielt, was mit Anwendung einer Weingeist-Kochsalzflamme nicht gelang. In den verschiedenen Theilen der Flamme waren Temperatur und Dampfmenge verschieden, und das Intensitätsverhältniss von D_α und D_β war deshalb wahrscheinlich auch nicht überall dasselbe; bei unserer Anordnung sind an jedem Punkt des Spalts Strahlen von mehreren Stellen der Flamme zugleich; wir erhalten also eigentlich nur einen Mittelwerth des gesuchten Verhältnisses.

Für den von uns verwendeten Doppelquarz ergab sich bei 20° C. als Mittel sehr zahlreicher Versuche $\alpha + \beta = 323,8^\circ$; mit dieser starken Drehung der Polarisations Ebenen hängt es zusammen, dass nur der in Fig. 1 dargestellte Fall von

Intensitätengleichheit zur Verwendung kommen konnte, weil der Fall von Fig. 2 nur äusserst geringe Lichtstärken übrig liess, deren Gleichmachung dem Auge grosse Schwierigkeiten bot. Ueberhaupt treten die geringen Lichtstärken, mit welchen man auch im günstigsten Fall zu thun hat, und welche von der unvermeidlichen Einschaltung so vieler absorbirender Medien herrühren, sowie auch die geringe Breite der zu vergleichenden Flächenstreifen, der Erreichung grösserer Genauigkeit derart hindernd in den Weg, dass man auf so günstige Resultate, wie sie die Spectralphotometrie auf anderen Gebieten liefert, von vornherein verzichten muss. Infolge der ungünstigen Verhältnisse tritt auch eine rasche Ermüdung des Auges ein, sodass man genöthigt ist, wenige Beobachtungen auf längere Zeit zu vertheilen.

Das im Folgenden angeführte Resultat ist durch Messungen an drei verschiedenen Tagen gewonnen. Es wurde dabei nur dafür Sorge getragen, dass die Bunsenflamme die nämliche Lage behielt, während die Quantität des in der Flamme befindlichen Natriumdampfes von Tag zu Tag, streng genommen von Versuch zu Versuch wechselte. Dennoch ergaben sich Resultate, die unter sich verhältnissmässig wenig differiren, sodass man innerhalb der erreichbaren Genauigkeitsgrenzen auf Unabhängigkeit des gesuchten Verhältnisses von der vorhandenen Dampfmenge schliessen muss. Es wurde gefunden:

	Decbr. 19.	Decbr. 20.	Decbr. 21.
$\frac{D_\beta}{D_\alpha} = \left\{ \begin{array}{l} 1) \\ 2) \\ 3) \\ 4) \end{array} \right.$	1) 1,67	1,65	1,57
	2) 1,58	1,54	1,67
	3) 1,54	1,59	1,65
	4) 1,61	1,58	1,57

Je vor den Versuchen 1) und 3) wurde neues Natriumsalz in die Flamme gebracht.

Der Mittelwerth aus sämmtlichen Versuchen ist = $1,60 \pm 0,01$. Der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung ist = $\pm 0,032$.

Die angegebenen Zahlenwerthe geben zunächst das Verhältniss der optischen Intensitäten von D_β und D_α . Den früheren Auseinandersetzungen zufolge wurden durch Spalt-

änderung die Breiten der übereinanderstehenden Linien D_α und D_β möglichst gleich gemacht; will man also das Verhältniss der mechanischen Intensitäten, so muss man die Zahl 1,60 noch multipliciren mit dem Verhältniss der Breite von D_β zur Breite von D_α . Bis jetzt gelang es mir nicht, mit den mir zu Gebote stehenden Mitteln sicher einen Unterschied der Breiten zu constatiren; ich hoffe aber, in nächster Zeit mit verbesserten Instrumenten die Frage wieder aufnehmen zu können. Verschiedene Breiten der Spaltbilder von D_α und D_β (abgesehen von der Aenderung der Spaltbildbreite mit dem Brechungscoefficienten) würden darauf hinweisen, dass die eine der beiden Linien, oder beide, nicht homogenes Licht enthalten, sondern Strahlen verschiedener, wenn auch sehr wenig verschiedener Wellenlängen in ihnen vereinigt sind; genaue Messung der Breiten könnte näheren Aufschluss über diese Verhältnisse geben.

Eine eingehendere Untersuchung des Verhältnisses D_β/D_α für verschiedene Flammen und für verschiedene Stellen einer Flamme habe ich bereits in Angriff genommen, und gedenke meine Resultate in nicht zu ferner Zeit veröffentlichen zu können.

Stuttgart, im December 1880.

III. Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur; von Heinrich Kayser.

Erster Theil.

§ 1. Die Beobachtung, dass die Gase durch feste Körper angezogen und an deren Oberfläche verdichtet werden, ist schon sehr alt. Naturgemäss fiel sie zuerst bei solchen Körpern in die Augen, bei welchen die Oberfläche im Verhältniss zum Volumen sehr gross ist, also an porösen Körpern, die in dieser Hinsicht zuerst von Saussure¹⁾ untersucht wurden. Ihm folgten dann, namentlich in der Untersuchung verschiedener Arten von Holzkohle, mehrere andere

1) Saussure, Gilb. Ann. 47. p. 113. 1812.

Beoba
merk
S
Adso
Temp
höhu
von G
haben
wirken
Vorgä
V
Körpe
ist, un
Adson
ander
qualit
unbek
Körpe
Practi
Ergeb
in de
thun
I
Glas-
unter
schein
schen
bilder
Geissl
kenne
den h
sein
dicht
mit u
kann
zum

Beobachter, wie Smith und Hunter, die zum Theil die merkwürdigsten Gesetze dabei gefunden haben wollen.

Schon Saussure kannte die beiden für die Grösse der Adsorption massgebenden Factoren, den Druck und die Temperatur, da er Erniedrigung des Druckes oder Erhöhung der Temperatur zur Befreiung der porösen Körper von Gasen benutzte. Aber weder er noch seine Nachfolger haben untersucht, in welcher Weise diese beiden Factoren wirken, was doch die erste Bedingung zur Kenntniss dieser Vorgänge ist.

Wenn nun einerseits die Verdichtung durch solche Körper, wie Kohle, sehr bedeutend und daher leicht messbar ist, und ihre Benutzung sich empfiehlt, um die Gesetze der Adsorption im allgemeinen daran zu studiren, so ist doch andererseits die Beobachtung der Erscheinungen eine nur qualitative, da die Grösse der verdichtenden Oberfläche ganz unbekannt ist, und daher die Zahlen nur für das Stück des Körpers, an dem sie bestimmt sind, streng gültig sind. Practisch und theoretisch verwerthbar werden aber erst die Ergebnisse, in denen keine unbekannte Grösse mehr steckt, in denen man es also mit bekannten Oberflächen zu thun hat.

Dass auch schon an kleineren Oberflächen, wie solche Glas- und Metallplatten darbieten, die Verdichtung der Gase unter Umständen sehr bemerklich ist, haben zahlreiche Erscheinungen gezeigt, — ich erinnere nur an die Waidele'schen Versuche zur Erklärung der Moser'schen Hauchbilder¹⁾ — und niemand, der einmal versucht hat, eine Geissler'sche Röhre herzustellen und die Schwierigkeiten kennen gelernt hat, welche die Entfernung der an den Wänden haftenden fremden Gase bereitet, wird das Vorhandensein der Verdichtung leugnen. Wenn aber auch die Verdichtung sich häufig bemerklich macht, so hat man es doch mit ungemein kleinen Grössen zu thun, und an eine Messung kann man nur denken, wenn es gelungen ist, im Vergleich zum Volumen sehr grosse Oberflächen herzustellen. Den

1) Waidele, Pogg. Ann. 59. p. 255. 1843.

Weg, der hier wohl der zweckmässigste ist, hat Magnus¹⁾ eingeschlagen: er wandte das zu untersuchende Material, — bei ihm Glas — in der Form von Fäden an, deren Länge und Durchmesser, und daher auch deren Oberfläche er kannte. Der gleichen Methode bedienten sich dann Fr. Weber und P. Chappuis.²⁾ Ihre Zahlen sind aber noch durchaus keine absoluten Zahlen; sie geben nur die Gasmenge, die sich zwischen 0° und 100°, resp. 180° und bei einem ziemlich constanten Drucke von den Wänden löst, nicht aber die gesammte, bei diesen Temperaturen und Drucken adsorbirte Gasmenge. Vor allen Dingen aber erstrecken sich die Versuche nicht auf verschiedene Temperaturen und Drucke, sodass man für Temperaturen, die zwischen den oben angegebenen liegen, zu Hypothesen über den Verlauf der Adsorption greifen musste, etwa, dass sie umgekehrt proportional der Temperatur sei, was nach meinen Versuchen falsch gewesen wäre.

Da nun die Kenntniss der Verdichtung von fundamentaler Wichtigkeit ist für sämmtliche Untersuchungen, bei welchen man es mit Gasen zu thun hat, da durch sie die Wärmeausdehnungscoefficienten und die Verhältnisse der Compressibilität der Gase zum Theil gar nicht unerheblich modificirt werden können, so schien es mir dringend wünschenswerth, die Untersuchung dieser Vorgänge in einem solchen Umfange auszuführen, dass es möglich sei, für jeden Druck und jede Temperatur die per Quadratcentimeter Fläche verschwundene Gasmenge anzugeben, die verdichtete Menge also als Function von Temperatur und Druck darzustellen.

Da bei porösen Körpern die Erscheinungen so viel auffallender sind, auch die Untersuchung im Hinblick auf das Volumenometer, welches ja hauptsächlich für poröse oder pulverförmige Körper angewandt wird, nicht ohne practisches Interesse erschien, so beabsichtigte ich zunächst für eine möglichst gut definirbare Art von Holzkohle, als welche ich Buchsbaumkohle wählte, die Verdichtung in dem oben an-

1) Magnus, Pogg. Ann. 89. p. 604. 1853.

2) Chappuis, Wied. Ann. 8. p. 1. 1879.

gegebenen Umfange festzustellen. Während ich noch damit beschäftigt war, wurde mir bekannt, dass Hr. Joulin in Toulouse im Frühjahr dieselbe Untersuchung durchgeführt hat¹⁾; da unsere Resultate über den Einfluss der Temperatur und des Druckes gut übereinstimmten, habe ich die vollständige Durchführung der Aufgabe für Kohle fallen gelassen und mich zu dem weit interessanteren Theile der Untersuchung, zu den Oberflächen von bekannter Grösse gewandt.

Im folgenden Paragraphen soll eine Beschreibung des angewandten Apparates und der Versuchsmethode folgen. Daran schliessen sich dann die mit Kohle erhaltenen Resultate, unter denen die Versuche mit Luft am weitesten ausgedehnt sind, während Joulin Luft gar nicht untersucht hat. Es sollen dann in einem späteren Theile der Arbeit die Verdichtungen an bekannten Oberflächen von Glas und einigen anderen wichtigen Stoffen folgen.

§ 2. Die Apparate, mit denen ich gearbeitet habe, waren, mit kleinen Unterschieden, wie der auf Taf. V Fig. 1 abgebildete gebaut. *A* ist der die adsorbirenden Körper aufnehmende Glasballon, der mit einem Schliffstück endigt; er kann dadurch leicht vom übrigen Apparat abgenommen, gefüllt, entleert oder gereinigt werden. Es schliesst sich daran das gebogene Glasrohr *B* mit Glashahn *C* und einem zweiten Schliff. Dieser passt in das etwa 1 m lange Rohr *D*, an welchem sich zwei Ansätze mit Glashähnen *E* und *F* befinden. Mit *D* ist mittelst des Schlauches *G* das verschiebbare Rohr *H* verbunden, welches dazu dient, den Druck im Apparat beliebig zu verändern. Das Rohr *D* ist in Centimeter getheilt und genau calibriert bis an die Hähne *C*, *E* und *F*. Der Hahn *E* ist durch eine Glasfeder mit der Quecksilberpumpe, Hahn *F* durch eine Glasröhre und ganz kurze Schlauchstücke mit dem Gasometer verbunden. Das ganze Adsorptiometer war an einem festen Holzgestell angeschraubt.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Nachdem *A* mit der adsorbirenden Substanz gefüllt und am Apparat befestigt war, wurde, während Hahn *F* geschlossen

1) Joulin, Mém. de l'acad. de Toulouse 1880. Vol. 2. 36 pp. Beibl. 4. p. 762.

war, mittelst einer Töpler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpe¹⁾ bis auf etwa 0,001 mm evacuirt. Gleichzeitig wurde *A* in ein Oelbad von über 300° gebracht und darin, je nach der adsorbirenden Substanz 6 bis 24 Stunden gelassen, während von Zeit zu Zeit einige Pumpenzüge das losgelöste Gas entfernten. Die angegebene Temperatur und Druckerniedrigung genügen zweifellos, um das anhaftende Gas bis auf die letzten Spuren zu beseitigen. Dann wurde *E* und *C* geschlossen und der Ballon *A* in Eis oder ein Bad von der gewünschten Temperatur gebracht. Nun liess ich durch *F* Gas ein, entleerte wieder durch *E*, liess wieder ein u. s. w., und wiederholte dies etwa sechsmal; das geschah in der Absicht, in das Verbindungsstück zwischen *F* und dem Gasometer etwa eingedrungene Luft zu beseitigen. Schliesslich war die Röhre *D* mit Gas gefüllt, und die drei Hähne waren geschlossen. Es wurde nun an der Theilung von *D* das eingelassene Gasvolumen bis auf etwa 0,1 ccm genau abgelesen, ebenso dessen Temperatur durch ein an *D* anliegendes, in Fünftelgrade getheiltes Normalthermometer und endlich der Druck bestimmt durch ein im Zimmer befindliches Barometer und durch Messung der Höhendifferenz der Quecksilberniveaus in *D* und *H* mittelst eines Kathetometers. Dann wurde *C* geöffnet und gewartet, bis die Adsorption vollendet war, d. h. bis der Druck in *D* sich nicht mehr änderte, was bei Kohle und SO_2 z. B. vier bis fünf Tage dauerte. Schliesslich wurde wieder das Volumen des Gases in *D* bis *C*, der Druck und die Temperatur abgelesen. Daraus liess sich berechnen, wie viel sich vom eingelassenen Gase im Ballon *A* bis zum Hahne *C* befand, also auch wenn man noch den in diesem Theile von der adsorbirenden Substanz freien Raum kannte, wie viel bei der betreffenden Temperatur und dem Druck verdichtet war. Nun wurde wieder *C* geschlossen und neues Gas mehrere mal in *D* eingelassen und ausgepumpt, das zuletzt eingelassene Volumen mit Druck und Temperatur bestimmt, dann *C* geöffnet. Die im Apparat befindliche Gasmenge ist gleich der zuerst eingelassenen Menge, plus der zum zweiten mal eingelassenen, minus der nach der ersten Adsorption

1) Hagen, Wied. Ann. 12. p. 425. 1881.

noch
ganze
dung
Druck
Gasm
Atmo
hitzen
einer
U
Temp
Reich
zwar
und d
in Ta
licher
Gefäs
weiter
obers
und
kapp
wird
des T
die T
Oeffn
sie n
ches
soda
die S
silbe
schr
silbe
ehe
kann
zweis
cons
Bad
wäh
und

noch in *D* befindlichen Menge; man kennt also wieder die ganze bis jetzt eingelassene Gasmenge und kann nach Vollendung der Adsorption bestimmen, wie viel bei dem höheren Drucke verdichtet ist. So wurde fortgefahren, immer neue Gasmenngen einzulassen, bis schliesslich der Druck etwa zwei Atmosphären betrug; dann wurde der Apparat durch Erhitzen und Auspumpen von Gasen wieder entleert und zu einer neuen Beobachtungsreihe geschritten.

Um die Bäder, in welche *A* getaucht wurde, auf beliebiger Temperatur lange Zeit constant zu halten, benutzte ich einen Reichardt'schen Regulator für den Gaszufluss des Brenners, der zwar schon alt ist, aber vielleicht noch nicht allgemein bekannt, und den ich seiner ausserordentlichen Zweckmässigkeit wegen in Taf. V Fig. 2 schematisch abbilde. Er besteht im wesentlichen aus einem oben offenen Thermometer mit grossem Gefäss *A* und zwei Ansatzröhren *B* und *C*. Oberhalb *B* erweitert sich die Thermometerröhre, und es ist in ihrem obersten Theil das *T*-Stück *D* eingeschliffen, welches bei *E* und *F* offen ist. Das Seitenrohr *B* ist durch eine Metallkappe mit hindurchgehender Schraube geschlossen. Das Gas wird bei *E* eingeleitet, strömt durch *F* in den oberen Theil des Thermometers und dann von *C* zum Brenner. Steigt die Temperatur, so verschliesst das steigende Quecksilber die Oeffnung *F* immer mehr, die Flamme wird kleiner. Damit sie nicht ganz ausgehen kann, ist bei *G* ein kleines Loch, welches dem Gase einen zweiten Ausweg gestattet, angebracht, sodass man stets ein ganz kleines Flämmchen behält. Ist die Schraube bei *B* ganz hineingeschraubt, so wird das Quecksilber schon bei einer niedrigen Temperatur *F* verschliessen; schraubt man sie weiter heraus, so füllt das steigende Quecksilber zunächst *B*, die Temperatur muss viel höher steigen, ehe *F* verschlossen und die Flamme verkleinert wird. Man kann dadurch das Instrument für beliebige Temperaturen zwischen 0° und 300° gebrauchen; es ist merkwürdig, wie constant es die Temperatur erhält; ich habe wochenlang das Bad ohne grössere Schwankungen als höchstens 0,4° erhalten, während die Zimmertemperatur sich häufig um 10° änderte, und der Gasdruck erheblich schwankte.

§ 3. Ich wende mich nun zur speciellen Angabe der Versuche mit Kohle.

Wie schon gesagt, habe ich Buchsbaumkohle benutzt; etwa 1 cm dicke, quer gegen die Fasern geschnittene Holzplatten wurden im Sandbade in Kohle verwandelt und dann in Stäbchen von etwa 4 qmm Querschnitt zerschnitten. Um die Kohlen von Gasen zu befreien, wurden sie stets wenigstens 24 Stunden im Oelbade gelassen. Merkwürdig ist namentlich die erhebliche Menge Wasser, welche dabei von den Kohlen ausgegeben wird: aus etwa 50 ccm Kohle entwickelten sich immer mehrere Cubikcentimeter Wasser.

Die Bestimmung des Volumens und specifischen Gewichtes der Kohle geschah am Ende der Beobachtungsreihen auf folgende Weise: das Gefäss mit Kohle wurde sorgfältig von Gasen entleert, Hahn *C* geschlossen und Theil *A* und *B* zusammen luftleer gewogen. Um dies zu können, war das zweite Schliessstück zwischen den Hähnen *C* und *E* angebracht. Dann wurde *A* und *B* wieder an *D* angesetzt, *D* ausgepumpt und *C* geöffnet; durch Heben von *H* liess ich nun Quecksilber nach *A* überliessen und füllte schliesslich so viel Quecksilber in *H* nach, bis das Quecksilber in *A* unter einem Druck von zwei Atmosphären stand. Es drang dabei tief in die luftleeren Poren der Kohle ein, wie man daraus erkennen konnte, dass bei nachherigem Erhitzen der Kohle reichliche Mengen Quecksilber aus ihr herausdestillirten. Ob es aber die Poren ganz erfüllt hat, das specifische Gewicht also für die reine Kohlensubstanz bestimmt ist, das kann ich freilich nicht sagen. Es wurde dann wieder Hahn *C* geschlossen und *A* mit *B* gewogen. Ausserdem war vor dem Einfüllen der Kohle das Volumen des Gefässes *A* + *B* bestimmt.

War die Kohle einmal mit Quecksilber in Berührung gekommen, so wurde sie natürlich fortgeworfen und zu den weiteren Versuchen neue Kohle benutzt.

Untersucht wurde die Adsorption von H , SO_2 , CO_2 und Luft. Die Adsorption von O zu bestimmen, wie es Herr Joulin gethan hat, ist mir nicht gelungen, da dieselbe selbst nach 14tägigem Warten noch nicht ihr Ende erreicht hatte.

Saussure hat dieselbe Beobachtung gemacht und gefunden, dass sogar nach einem Jahre die Adsorption scheinbar noch nicht vollendet ist; es bildet sich nämlich fortwährend CO_2 , welche von der Kohle adsorbirt wird, sodass es eine eigentliche Sauerstoffadsorption der Kohle nicht giebt.

Bei Luft und H wurde nach jedem Einlassen 24 Stunden bis zur Ablesung gewartet, während die Adsorption in einigen Stunden vollendet schien; bei SO_2 und CO_2 jedoch dauerte sie etwa vier Tage, und so sind die Ablesungen stets vier oder fünf Tage nach dem Einlassen von Gas gemacht.

Was die Darstellung der Gase betrifft, so wurde H aus Zink und Schwefelsäure, CO_2 aus Marmor und Salzsäure in der bekannten Weise hergestellt. Die Luft wurde aus dem Zimmer genommen, die Kohlensäure daraus nicht entfernt; die SO_2 endlich wurde aus zwei Syphons, welche Hr. Raoul Pictet mit flüssiger SO_2 gefüllt an Hrn. Geheimrath Helmholtz geschickt hatte, entnommen. Getrocknet wurden die Gase, indem sie in einzelnen Blasen durch mehrere Gefässe mit concentrirter Schwefelsäure hindurchgingen.

1) Kohlensäure. Mit Kohlensäure wurden zwei Versuchsreihen gemacht, die eine bei 19° , die andere bei 12° . Die folgende Tabelle I enthält die Zahlen für die Reihe bei 19° . Columnne 1 gibt die Drucke in mm Quecksilber an, Columnne 2 die adsorbirten Gasmengen in Cubikcentimetern, Columnne 3 die pro Cubikcentimeter Kohle verdichtete Menge. Dabei ist Folgendes hervorzuheben: die adsorbirten Gasmen- gen sind angegeben, wie sie bei den betreffenden Drucken und Temperaturen vorhanden sind, nicht aber auf 760 mm und 0° reducirt, wie bei den Angaben von Joulin. Die Tabelle sagt also z. B., dass bei 19° und 50 mm Druck jeder Cubikcentimeter Kohle adsorbirt 45,46 ccm Kohlensäure von der Dichtigkeit, welche diese bei 50 mm hat, dagegen bei 100 mm 43,10 ccm von 100 mm. Während also die adsorbirte Masse des Gases mit dem Drucke zunimmt, nehmen bei mir die adsorbirten Volumina ab, da die Dichtigkeit des Gases abnimmt. Die adsorbirte Gasmenge der Masse nach angegeben, würde vielleicht für manchen den Verlauf

der Erscheinungen übersichtlicher gemacht haben; ich habe indess meine Darstellungsweise vorgezogen, weil bei jeder praktischen Anwendung die Zahlen in dieser Form nöthig sind.

Tabelle I. CO_2 bei 19° .

50	1866,37	45,46	48,06	-2,60	671	799,90	19,48	20,16	-0,68
100	1769,12	43,10	40,43	+2,67	738	760,19	18,52	19,14	-0,62
178	1504,24	36,62	34,42	+2,20	917	674,04	16,42	16,81	-0,39
285	1223,01	29,79	29,75	+0,04	1121	591,03	14,40	14,65	-0,25
370	1093,69	26,64	26,56	+0,08	1295	550,77	13,42	13,10	+0,32
484	963,30	23,46	23,67	-0,20	1446	513,22	12,50	11,92	+0,58
549	876,13	21,34	22,32	-0,98	—	—	—	—	—

Es befanden sich bei dieser Beobachtungsreihe im Adsorptiometer 41,05 ccm Kohle vom specifischen Gewicht 0,504.

Ich habe mich bemüht, die gefundenen Resultate durch eine Gleichung auszudrücken. Von den durchprobirten Formeln passte noch am besten die folgende:

$$v = a + b \lg p,$$

wo v das pro Cubikcentimeter Kohle adsorbirte Volumen in Cubikcentimetern, p den Druck in Millimetern bedeutet, a und b Constante sind, die von der Temperatur abhängen. Mit Ausnahme der niedrigsten Drucke stimmen die berechneten Werthe mit den gefundenen bis auf einige Procente überein. Die Constanten a und b sind mittelst der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Für die vorliegende Reihe ergab sich:

$$v = 90,08 - 24,73 \lg p.$$

Danach sind die Werthe in Columnne 4 berechnet, während Columnne 5 die Differenzen angibt.

Bei den übrigen Versuchsreihen werde ich nur die pro Cubikcentimeter Kohle adsorbirten Gasvolumina angeben.

Tabelle II. CO_2 bei 12° .

Druck: p :	86	222	312	447	586	638	772	811	982	1087
Ads. Vol. v :	46,60	37,60	35,15	29,17	24,31	24,90	21,53	22,12	18,50	17,68

Es ist dies gefunden aus 12,50 ccm Kohle vom spec. Gewicht 0,570. Die Zahlen lassen sich darstellen durch die Gleichung:

$$v = 100,70 - 27,20 \lg p.$$

Diese beiden Beobachtungsreihen, ebenso wie die übrigen, sind auf Tafel V Fig. 3 angegeben, wobei indessen für CO_2 und SO_2 die v verzehnfacht sind, also die von 10 ccm

Kohle adsorbirten Volumina angegeben sind, während die v für H und Luft ver Hundertfacht sind.

2) Luft. Mit Luft habe ich vier Versuchsreihen ausgeführt, deren Resultate die folgende Tabelle enthält.

Tabelle III. Luft.

Bei 0°: p : 119	240	398	523	661	782								
v : 5,17	4,28	3,93	3,76	3,60	3,48								
Bei 18°: p : 233	428	542	631	732	831	977							
v : 3,25	2,88	2,89	2,73	3,02	2,97	2,85							
Bei 22°: p : 118	235	329	412	492	555	650	750	855	950	1068	1378		
v : 3,40	2,99	2,97	2,60	2,63	2,68	2,59	2,58	2,51	2,47	2,46	2,32		
Bei 44°: p : 480	725												
v : 0,39	0,27												

Die Volumina und specifischen Gewichte der Kohlen waren in den vier Reihen resp.:

Volumina	54,28	41,05	51,62	54,26
Spec. Gew.	0,52	0,504	0,504	0,52

und die sich ergebenden Gleichungen sind:

$$\begin{aligned} \text{bei } 0^\circ: v &= 9,262 - 2,02 \lg p; & \text{bei } 18^\circ: v &= 4,260 - 0,478 \lg p \\ \text{bei } 22^\circ: v &= 5,285 - 0,949 \lg p; & \text{bei } 44^\circ: v &= 1,940 - 0,580 \lg p. \end{aligned}$$

Diese vier Reihen zeigen ausser dem Einflusse des Druckes auch den der Temperatur, und es lässt sich für constanten Druck die adsorbirte Gasmenge durch eine Gleichung von der Form: $v = A + Bt$ annähernd darstellen. Dass diese lineare Gleichung bei Berücksichtigung höherer Temperaturen übrigens immer weniger gilt, zeigen die Resultate von Joulin, der bis zu 250° gegangen ist. Man erkennt aber jedenfalls, wie ungemein bedeutend der Einfluss der Temperatur ist: bei 50° würde schon kaum eine Spur von Luft durch Buchsbaumkohle verdichtet werden.

Mit Rücksicht auf das Volumenometer in seiner Anwendung auf pulverförmige Körper ist Luft das wichtigste Gas. Es zeigt sich deutlich, dass das Volumenometer für solche Körper zur Bestimmung des specifischen Gewichts unbrauchbar ist, solange man nicht für den betreffenden Körper die Adsorptionsgleichung für die Versuchstemperatur

kennt. Und selbst dann wird man nur angenäherte Resultate erhalten, da noch der augenblickliche Feuchtigkeitsgehalt zu berücksichtigen wäre, ebenso wie die Zeit, die zwischen Druckänderung und Messung vergangen ist. — Uebrigens sind vielleicht 90 Proc. der Adsorption in wenigen Secunden vollendet, sodass es mir nicht möglich gewesen ist, den zeitlichen Verlauf der Adsorption festzustellen.

3) Schweflige Säure. Für SO_2 habe ich nur eine Versuchsreihe bei 19° angestellt. Es ergab sich:

Tabelle IV. SO_2 bei 19°

p: 112	247	379	488	597	690	840	931	993	1097
v: 19,76	16,22	14,24	12,33	11,48	10,89	9,69	9,25	9,30	9,83

bestimmt aus 50,97 ccm Kohle vom specifischen Gewicht 0,51. Die zugehörige Gleichung ist: $v = 42,614 - 11,133 \lg p$. Auch für

4) Wasserstoff liegt nur eine Reihe bei 14° vor.

Tabelle V. H bei 14°

p: 100	200	360	418	529	602	711	881	1102	1305
v: 2,76	3,06	2,23	2,10	1,83	1,73	1,79	1,58	1,47	1,41

bestimmt aus 50,97 ccm Kohle vom specifischen Gewicht 0,51. Die Adsorptionsgleichung lautet: $v = 6,036 - 1,500 \lg p$.

Als ich Hrn. Joulin's Arbeit kennen lernte, waren meine Untersuchungen bis zu diesem Punkte vorgeschritten; ich habe sie damals abgebrochen, obgleich sie ja keineswegs vollendet waren, namentlich der Einfluss der Temperatur für die Gase, ausser Luft, nicht bestimmt war, — theils weil Joulin diesen Theil der Aufgabe grösstentheils bereits durchgeführt hat, theils weil die Untersuchungen für Kohle wenig physikalisches Interesse haben, wenn der Verlauf der Erscheinungen erst bei einem Gase, der Luft, soweit bekannt ist.

Der nächste Theil dieser Abhandlung soll nun die Verdichtung der Gase auf Glasflächen behandeln.

Berlin, Januar 1881.

Nachtrag. Nach Absendung meiner Arbeit zum Druck, wird mir durch die Güte des Hrn. G. Wiedemann noch eine im Februarheft dieser Annalen erscheinende Untersuchung von

Chappuis¹⁾ über die Adsorption von CO_2 durch Holzkohle bekannt. Hr. Chappuis hat den Einfluss des Druckes bei 0° ungemein sorgfältig untersucht, dagegen lässt sich der Einfluss der Temperatur nicht ohne weiteres aus seinen Versuchen entnehmen, sondern nur „unter der Annahme, dass die Zunahme der Absorption mit dem Druck bei jeder Temperatur zwischen 0° und 83° derjenigen bei 0° proportional ist.“ Diese Annahme ist, wie Joulin's Versuche zeigen, nicht richtig. Zutreffender ist die Annahme, dass die adsorbirten Volumina bei einer Temperatur aus denen für eine andere Temperatur erhalten werden, indem man die gleiche Zahl addirt oder subtrahirt. Im übrigen stimmen auch diese Versuche mit denen von Joulin und mir vortrefflich überein, was den Einfluss des Druckes betrifft. Es zeigt sich sehr auffallend die verschiedene Grösse der Adsorption bei verschiedenen Holzarten. Während Joulin Erle (*Rhamnus frangula*) benutzt, habe ich Buchsbaumholz, Chappuis Pfaffenthholz (*Euvonymus europaeus*) angewandt. Trotzdem die beiden letzten Holzarten in ihrem Aussehen und ihrer Structur sich ungemein ähnlich sind, daher auch in der Technik zu gleichen Zwecken verwandt werden, ist ihr Adsorptionsvermögen ein ausserordentlich verschiedenes, während Erle in der Mitte steht. Um diese Unterschiede deutlich zu machen, habe ich nach meiner Tabelle I für CO_2 berechnet die bei 19° von 15 ccm Kohle adsorbirte Gasmenge, diese genommen bei 0° und 760 mm; ferner habe ich Joulin's Angaben auf 15 ccm, endlich Chappuis' Angaben für die Adsorption bei 19° nach der oben gemachten Annahme umgerechnet. Die folgende Tabelle enthält diese Zahlen in abgerundeter Form, sie gibt also die Adsorption durch 15 ccm der betreffenden Kohle bei 19° .

Druck	K.	J.	Ch.	Druck	K.	J.	Ch.
100	80	180	250	500	210	580	760
200	130	400	450	600	230	630	820
300	160	460	580	700	250	680	870
400	190	520	680	—	—	—	—

Berlin, den 30. Januar 1881.

1) Chappuis, Wied. Ann. 12. p. 161. 1880.

IV. Ueber den Einfluss des Druckes auf die Oberflächenspannung an der gemeinschaftlichen Trennungsfläche von Flüssigkeiten und Gasen und über die Beziehung dieses Einflusses zum Cagniard de la Tour'schen Zustand der Flüssigkeiten; von A. Kundt.

(Aus dem Monatsbericht der k. Acad. d. Wiss. zu Berlin, vom 21. Oct. 1880; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Da wir nicht im Stande sind, ein Stück der Oberfläche einer Flüssigkeit in Berührung mit dem leeren Raume zu bringen, weil dieser Raum sich sofort mit dem Dampfe der betreffenden Flüssigkeit sättigen würde, so ist es experimentell auch nicht möglich, die Spannung (Capillarconstante) der „freien“, d. h. vom luftleeren Raume begrenzten Oberfläche einer Flüssigkeit zu bestimmen. Was wir bestimmen können, ist immer nur die Oberflächenspannung an der gemeinschaftlichen Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf.

Bei den Bestimmungen der Capillarconstante der Flüssigkeiten, wie sie gewöhnlich angestellt werden (Steighöhen in Röhren oder Tropfen auf flachen Unterlagen), befindet sich meistens über der Oberfläche der Flüssigkeiten nicht bloß der Dampf derselben, sondern noch Luft oder ein anderes Gas. Die Erfahrung hat indess gezeigt, dass die Oberflächenspannung zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf durch das Hinzutreten von Luft oder von einem anderen Gas bei Atmosphärendruck nicht merklich verändert wird, so lange keine erhebliche Absorption des Gases, wie etwa bei Ammoniak oder Salzsäure, eintritt.

Versuche darüber, ob und wie sich die gemeinschaftliche Capillarconstante einer Flüssigkeit und eines Gases ändert, wenn der Druck des Gases erheblich wächst, scheinen nicht vorzuliegen, wenigstens konnte ich in der mir zugänglichen Literatur keine solche auffinden.¹⁾

1) Bezüglich der Aenderung des sogenannten Randwinkels einer Flüssigkeit durch Druck eines Gases findet sich eine gelegentliche Angabe von Hrn. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 119. 1877.

Da wir wissen, dass, wenn eine Flüssigkeit ein Gas in sehr grosser Menge absorbirt, wie z. B. Wasser Salzsäuregas oder Ammoniakgas, eine Erniedrigung der Capillarconstante eintritt, andererseits alle Flüssigkeiten in geringerem oder stärkerem Maasse Gas absorbiren, so wird man von vornherein schliessen können, dass bei hinreichend beträchtlichen Gasdrucken Aenderungen in der Capillarconstante bei allen Flüssigkeiten eintreten. Zu dem gleichen Schlusse und dem weiteren, dass mit immer mehr wachsendem Gasdrucke die gemeinschaftliche Capillarconstante immer mehr abnehmen muss, um schliesslich bei einem bestimmten Druck Null zu werden, kann man aber, ohne auf die Frage nach den zwischen Flüssigkeiten und Gasen etwa vorhandenen Molecularkräften und ihrer Wirkungsweise einzugehen, noch auf anderem Wege kommen.

Seit den Versuchen Cagniard de la Tour's weiss man, dass eine Flüssigkeit, die mit ihrem Dampf in einem geschlossenen Gefässe erhitzt wird, bei einer ganz bestimmten Temperatur (der kritischen Temperatur Andrews') mit ihrem Dampf ein physikalisch homogenes Medium bildet. Während man allmählich die Temperatur steigert, nimmt, wie die directe Beobachtung des Flüssigkeitsmeniscus zeigt, die gemeinschaftliche Capillarconstante zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf immer mehr ab und ist schliesslich bei der kritischen Temperatur Null; d. h. Flüssigkeit und Dampf sind, wenn man sich so ausdrücken will, vollständig miteinander gemischt.

Zu dieser von Cagniard de la Tour gefundenen Erfahrungsthat sache hat Andrews bei seinen bekannten Untersuchungen über die Kohlensäure eine weitere wichtige hinzugefügt.

Andrews hat gefunden, dass, wenn man ein Gemisch von Luft und Kohlensäure comprimirt, die letztere bei Drucken, bei denen sie für sich lange flüssig sein würde, in Gegenwart der Luft noch gasförmig bleibt.¹⁾ Ein Gemenge

1) Andrews, Phil. Mag. (5) 1. p. 78. 1876. Beibl. 1. p. 26.

von drei Volumen CO_2 und vier Volumen N_2 konnte bei $7,6^\circ \text{C.}$ bis zu 283,9 Atmosphären comprimirt werden, ohne dass die Kohlensäure sich condensirte. Das Hauptresultat der Versuche über Compression von Gasgemischen fasst er in die Worte zusammen:

The most important of these results is the lowering of the critical point by admixture with a non condensable gas.

Als nicht condensirbares Gas ist hier ein solches anzusehen, welches sich bei der in Betracht kommenden Temperatur über seiner eigenen kritischen Temperatur befindet.

Die Versuche von Andrews über Compression von Gasgemischen sind neuerdings von Cailletet¹⁾ wiederholt und erweitert worden. Cailletet hat Gemische von Kohlensäure oder Stickoxydul mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff untersucht und an ihnen die Erniedrigung der kritischen Temperatur gezeigt und beobachtet, dass die verschiedenen Gase in verschiedenem Maasse die Condensation der Kohlensäure verhindern. Sodann beschreibt er folgenden wichtigen Versuch, dessen Gelingen sich übrigens schon aus den Angaben von Andrews erschliessen lässt.

Beim Comprimiren eines Gemisches von fünf Volumen CO_2 und einem Volumen Luft wird bei Temperaturen unter 26°C. die Kohlensäure leicht condensirt; comprimirt man dann aber weiter auf 150—200 Atmosphären, so wird der Meniscus der Kohlensäure immer flacher, bis derselbe bei zunehmendem Drucke verschwindet, und mit ihm zugleich die Flüssigkeit verschwunden ist. Die Flüssigkeit ist mithin durch blosse Druckzunahme in den Cagniard de la Tour'schen Zustand übergegangen, ist ein Gas geworden oder hat sich, wie Cailletet sich ausdrückt, in dem Gase aufgelöst.

Nimmt man an, dass das, was von Cailletet für CO_2 und N_2O beobachtet ist, für alle Flüssigkeiten gilt, so muss jede Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur durch blosses Hinzupumpen eines Gases, welches sich über seiner kritischen Temperatur befindet, bei einem hinreichend hohen

1) Cailletet, Compt. rend. 90. p. 210. 1880 und J. de Physique 9. (1) p. 192. 1880. Beibl. 4. p. 322.

Druck selbst über die kritische Temperatur gebracht werden können, d. h. gasförmig werden.

Dabei muss die gemeinschaftliche Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas von dem ursprünglichen Werthe bei zunehmendem Druck des Gases immer mehr abnehmen, bis sie schliesslich Null wird.

Bei Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur für sich sehr hoch liegt, wird man voraussichtlich enorme Gasdrucke anwenden müssen, um dieselben bei gewöhnlicher Temperatur in Gaszustand überzuführen; jedenfalls wird man aber schon mit schwächeren Gasdrucken den Beginn der Erscheinung, gewissermassen die Tendenz zur Vergasung der Flüssigkeiten, durch eine Abnahme der gemeinschaftlichen Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas nachweisen können.

Da ich, wie bereits bemerkt, in der Literatur keine Beobachtungen der Capillaritätsconstanten von Flüssigkeiten bei höheren Gasdrucken auffinden konnte, habe ich selbst eine Reihe derartiger Beobachtungen ausgeführt. Die ursprüngliche Veranlassung zu denselben gaben Ueberlegungen, die sich nur auf die älteren Versuche Cagniard de la Tour's und die neueren Andrews' stützten. Meine Versuche waren bereits beendet, als ich Kenntniss erhielt von dem wichtigen und schönen, oben angegebenen Versuche Cailletet's.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Ein Glasrohr von circa 10 mm äusserem und etwa 1,8 mm innerem Durchmesser, unten zugeschmolzen, war mit dem etwas verdickten oberen Ende mit Kautschuk in ein ausgebohrtes Eisenstück luftdicht eingesetzt. Dieses Eisenstück wurde mittelst vier Schrauben an ein mit Flansche versehenes Kupferrohr angeschraubt, welches seinerseits zu den Gascompressionsapparaten führte. In das Glasrohr wurde ein wenig von der Flüssigkeit gebracht, deren Capillarconstante bestimmt werden sollte, etwa so viel, dass dieselbe 2 cm hoch in dem Rohre stand, und in diese Flüssigkeit wurde ein enges Capillarrohr gestellt, in dem die Flüssigkeit aufstieg. Diese Capillarröhren waren aus sorgfältig gereinigten Glasröhren jedesmal frisch vor der Gebläselampe

gezogen. Mit einem Kathetometer wurden die Steighöhen der Flüssigkeiten in den Capillaren gemessen. Die Apparate zur Compression der Gase bestanden, wie bei den Versuchen über electromagnetische Drehung des Lichtes, die Hr. Röntgen und ich zusammen ausgeführt haben¹⁾, aus einer Gas-compressionspumpe, einem cylindrischen Eisenrohre und einer hydraulischen Presse. Zunächst wurde der Apparat nebst dem Eisenrohr mittelst der Compressionspumpe bis zu einem Druck von etwa 20—40 Atmosphären gefüllt und dann die Erhöhung des Druckes dadurch erzielt, dass in das Eisenrohr mittelst der hydraulischen Presse Glycerin eingepresst wurde. Zur Messung des Druckes war ein Federmanometer eingeschaltet, welches den Druck in Kilogrammen auf das Quadratcentimeter angibt.

Nachdem der für eine Beobachtung gewünschte Druck hergestellt war, wurde während der Messung der Steighöhe in den Capillaren stets der Apparat mit sammt dem Manometer von den Compressionsvorrichtungen durch einen Hahn abgesperrt. Leider konnte ich nur selten höhere Drucke anwenden, als etwa 150 kg/qcm, da die benutzten Glasröhren bei höheren Drucken fast immer sprangen. Auch schon bei Drucken unter 150 kg/qcm sind mir einige Dutzend Glasröhren zersprungen, und wurde es mir hierdurch sehr erschwert, vollständige Beobachtungsreihen, aus denen Capillarconstanten berechnet werden konnten, zu erhalten. Die Dimensionen der Capillaren konnten nämlich, um letztere nicht zu verunreinigen, erst nach dem Versuche bestimmt werden; mit dem Zerspringen des äusseren Glasrohres wurde aber auch jedesmal die Capillare zertrümmert. Der innere wie äussere Durchmesser der Capillare wurde mit einem mit Ocularmikrometer versehenen Mikroskop ermittelt.

Bedeutet:

r_1 den inneren,

r_2 den äusseren Radius der Capillarröhre,

r_3 den inneren Radius des umschliessenden Rohres,

H die Steighöhe der Flüssigkeit im Capillarrohre,

¹⁾ Kundt u. Röntgen, Wied. Ann. 8. p. 286. 1879.

d die Dichte der Flüssigkeit,
 d' die Dichte des Gases in dem Apparate,

so ist:

$$\alpha \cos \omega = \frac{H(d-d')}{2 \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2 - r_3} \right]},$$

wo α die Oberflächenspannung und ω den Randwinkel bedeutet.

Bei den zunächst benutzten Flüssigkeiten, Alkohol und Aether, ist ω , wenigstens so weit es sich bei mikroskopischer Beobachtung beurtheilen liess, auch für hohe Drucke der Gase jedenfalls sehr nahe $= 0$, sodass für diese Flüssigkeiten:

$$\alpha = \frac{H(d-d')}{2 \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2 - r_3} \right]}.$$

Die Versuche wurden fast durchgehends bei einer Temperatur von ungefähr 21°C . ausgeführt und dem entsprechend die Dichte der Gase für den Druck von 1 kg auf das Quadratcentimeter genommen für:

Luft 0,001 162

Wasserstoff . 0,000 080 5.

Die Dichten wurden den Drucken proportional gesetzt, was für Wasserstoff keinen merklichen Fehler in den berechneten Capillarconstanten gibt, und für Luft gleichfalls nur einen kleinen Fehler, da die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz bis zu 150 Atmosphären nicht sehr beträchtlich sind, und nicht die Dichte des Gases selbst in die Formel eingeht, sondern nur die Differenzen der Dichten der Flüssigkeiten und der Gase.

Wird Gas über der Flüssigkeit comprimirt, so ändert sich, da Gas absorbiert wird, auch die Dichte der Flüssigkeit, doch ist diese Aenderung jedenfalls so gering, dass dieselbe für die hier vorliegenden Versuche, bei denen es wesentlich darauf ankam, die Erscheinung zunächst im allgemeinen zu verfolgen, zu vernachlässigen ist.

Die folgenden Tabellen enthalten einige vollständige Beobachtungsreihen mit Aether, Alkohol und einer alkoholischen Chlorcalciumlösung als Flüssigkeiten und Wasserstoff und atmosphärischer Luft als Gasen.

Die Messungen der Steighöhen wurden meistens gemacht, indem man von den niederen Drucken zu höheren überging und dann wieder von den höheren zu den niederen abstieg. Daher finden sich in den Tabellen oft Bestimmungen bei nahe aneinander liegenden Drucken; von diesen ist meist die eine bei aufsteigendem, die andere bei abnehmendem Drucke gemacht. Geht man von höheren Drucken zu niederen über, so muss man sich sehr sorgfältig überzeugen, dass nicht von dem in der Flüssigkeit absorbirt gewesenen Gas etwas in der Capillare frei geworden und mithin die Flüssigkeitssäule in der Capillare unterbrochen ist.

Bemerken will ich noch, dass das Sinken der Flüssigkeit in der Capillare mit zunehmendem Gasdruck gewöhnlich schon in weniger als einer Minute erfolgt, sodass alsbald nach der Compression die Steighöhe gemessen werden kann.

In den Tabellen haben die r die oben p. 542 angegebene Bedeutung und sind in Millimetern angegeben; d ist die Dichte der benutzten Flüssigkeit bei etwa 21°.

Unter p ist der Druck des Gases in Kilogrammen auf das Quadratcentimeter gegeben, unter H die beobachtete Steighöhe in Millimetern; die Columnen unter α geben die berechneten Capillarconstanten und die Zahlen unter δ die Abnahme dieser Constanten für die Druckzunahmen von 1 kg/qcm berechnet aus zwei aufeinander folgenden Bestimmungen. Da die r und H in Millimetern gegeben sind, so ist dementsprechend α auf Milligramm und Millimeter bezogen. Um die Capillarconstante in absolutem Maasse (Dimensions: Milligr./Sec.³) zu haben, sind die Werthe von α mit g zu multipliciren. Meist sind für eine Flüssigkeit und ein Gas zwei Beobachtungsreihen mit zwei verschiedenen Capillaren gegeben, deren Resultate fast überall innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler hinreichend übereinstimmen.

Wenn die in den Tabellen gegebenen Werthe von α absolut genommen, infolge ungenauer Bestimmung der Durchmesser der Röhren auch mit Fehlern behaftet sein können, die sich bis auf die erste Decimale erstrecken, so sind doch die Werthe bis auf drei Decimalen gegeben, da es wesentlich auf die Aenderung von α in einer Beobachtungsreihe ankam,

und
durch
nicht
lich,
nach

$r_1 =$

p

1
57
78
111
119

$r_1 =$

p

1
15
51
104
107
152

und diese unabhängig ist von der Bestimmung der Röhren-
durchmesser. Das benutzte Manometer habe ich bisher
nicht auf seine Genauigkeit prüfen können; es ist also mög-
lich, dass die angegebenen Drucke dem absoluten Betrage
nach um etwas falsch sind.

Tabelle I.

Aether-Wasserstoff.

 $d = 0,730$.

Versuch I.

 $r_1 = 0,0813$; $r_2 = 0,232$; $r_3 = 0,8$.

p	H	α	δ
1	48,8	1,983	0,0031
57	44,7	1,807	
78	43,6	1,758	
111	41,8	1,678	
119	41,6	1,670	

Versuch II.

 $r_1 = 0,196$; $r_2 = 0,262$; $r_3 = 0,8$.

p	H	α	δ
1	39,3	1,974	0,0031
51	36,5	1,823	
55	36,2	1,808	
100	33,7	1,674	0,0029
102	33,8	1,679	
152	31,6	1,561	0,0023

Alkohol-Wasserstoff.

 $d = 0,795$.

Versuch I.

 $r_1 = 0,0797$; $r_2 = 0,181$; $r_3 = 0,8$.

p	H	α	δ
1	67,3	2,446	0,0034
15	66,1	2,399	0,0029
51	63,4	2,293	0,0021
104	60,6	2,180	
107	60,5	2,177	0,0020
152	58,3	2,087	

Versuch II.

 $r_1 = 0,0832$; $r_2 = 0,226$; $r_3 = 0,8$.

p	H	α	δ
1	63,7	2,444	0,0028
51	60,3	2,302	
53	60,2	2,298	
102	57,4	2,180	0,0024
103	57,3	2,177	
155	54,6	2,064	0,0022

Alkoholische Lösung von Chlorcalcium-Wasserstoff.

 $d = 0,867$. $r_1 = 0,0997$; $r_2 = 0,257$; $r_3 = 0,8$.

p	H	α	δ
1	53,2	2,582	0,0028
50	50,6	2,447	
54	50,3	2,432	
105	48,0	2,310	0,0025
156	46,5	2,228	0,0016

Tabelle II.

Aether-Luft.

 $d = 0,730.$

Versuch I.

 $r_1 = 0,0628; r = 0,226; r_3 = 0,8.$

p	H	α	δ
1	75,7	1,948	0,0101
32	66,8	1,634	0,0070
65	60,8	1,403	0,0061
104	54,3	1,166	0,0054
141	48,3	0,965	

Versuch II.

 $r_1 = 0,0759; r_2 = 0,240; r_3 = 0,8.$

p	H	α	δ
1	61,3	1,965	
51	51,5	1,517	0,0090
103	44,0	1,180	0,0065

Alkohol-Luft.

 $d = 0,795.$ $r_1 = 0,0680; r_2 = 0,226; r_3 = 0,8.$

p	H	α	δ
1	82,9	2,542	
24	79,6	2,362	0,0078
83	72,9	1,969	0,0068
156	67,5	1,599	0,0051
212	65,2	1,384	0,0038

Alkoholische Lösung von Chlorecalcium-Luft.

 $d = 0,876.$

Versuch I.

 $r_1 = 0,0459; r_2 = 0,192; r_3 = 0,8.$

p	H	α	δ
1	119,0	2,560	
52	108,5	2,172	0,0076
102	104,5	1,944	0,0046
153	104,6	1,788	0,0031

Versuch II.

 $r_1 = 0,0548; r_2 = 0,228; r_3 = 0,8.$

p	H	α	δ
1	98,1	2,578	
52	91,7	2,243	0,0066
100	87,5	1,991	0,0053
151	87,9	1,843	0,0029

Ausser den vorstehenden habe ich noch eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, die aber meist wegen Zerplatzens des Apparates unvollständig blieben. Die folgende Tabelle enthält einige derselben. Auch für die folgenden Flüssigkeiten ist ω gleich Null gesetzt.

Tabelle III.
Schwefelkohlenstoff-Luft.
 $d = 1,260.$

Versuch I.

 $r_1 = 0,0845; r_2 = 0,179; r_3 = 0,8.$

p	H	α	δ
1	53,0	3,267	0,0067
49	50,0	2,943	0,0061
106	46,7	2,598	0,0063
156	43,2	2,281	

Versuch II.

 $r_1 = 0,0567; r_2 = 0,259; r_3 = 0,8.$

p	H	α	δ
13	81,3	3,205	0,0080
53	75,9	2,884	0,0077
102	69,2	2,503	0,0055
152	64,9	2,228	

Chloroform - Luft.
 $d = 1,480.$

p	H	α'	δ'
1	58,2	1	0,0034
51	50,3	0,830	0,0025
102	44,5	0,704	0,0020
150	40,1	0,608	

Aether - Kohlensäure.
 $d = 0,730.$

Versuch I.

 $r_1 = 0,0654; r_2 = 0,202; r_3 = 0,8.$

p	H	α	δ
1	69,9	1,874	0,026
24	50,7	1,280	

Versuch II.

p	H	α'
1	49,4	1
27	39,2	0,742

Bei dem Versuch mit Chloroform konnten nur relative Werthe von α berechnet werden, da die Röhren beim Versuch sprangen. Der Werth der Capillarconstante beim Druck 1 kg/qcm (α') ist gleich Eins gesetzt.

Ebenso konnten beim Versuch II für Kohlensäure nur relative Werthe der Constante berechnet werden.

Auch mit Wasser und Luft wurden eine Anzahl Bestimmungen gemacht. Dieselben stimmten nicht sehr gut untereinander. Aus den zuverlässigsten derselben ergab sich als mittlere Abnahme der Capillarconstante für die Druck-

zunahme von 1 kg/qcm zwischen den Drucken 1 und 150 kg/qcm:

$$\delta = 0,009.$$

Bei Quecksilber schien gleichfalls eine kleine Veränderung von α bis zu Drucken von 200 kg/qcm einzutreten, doch bedarf es zur Ermittlung der Grösse derselben einer eingehenderen Untersuchung.

Aus der Gesamtheit der vorstehenden Versuche ergibt sich:

1) Die gemeinschaftliche Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas nimmt für Alkohol, Aether, alkoholische Lösung von Chlorcalcium, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Wasser erheblich mit zunehmendem Drucke des Gases ab.

2) Diese Abnahme ist bei niederen Drucken grösser als bei höheren.

3) Dieselbe ändert sich für eine und dieselbe Flüssigkeit mit der Natur des Gases, welches mit der Flüssigkeit comprimirt wird. Bei Alkohol, Aether, alkoholischer Chlorcalciumlösung bedingt Luft eine grössere Verminderung der Capillarconstante, als Wasserstoff. Dies tritt am deutlichsten hervor, wenn man aus obigen Tabellen die mittlere Erniedrigung der Capillarconstante (δ_{100}) für eine Druckzunahme von 1 auf 100 kg/qcm berechnet, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Aether-Wasserstoff:

$$\delta_{100} = 0,0028$$

$$\delta_{100} = 0,0030$$

Alkohol-Wasserstoff:

$$\delta_{100} = 0,0027$$

$$\delta_{100} = 0,0027$$

Chlorcalciumlösung-Wasserstoff:

$$\delta_{100} = 0,0028$$

Aether-Luft:

$$\delta_{100} = 0,0077$$

$$\delta_{100} = 0,0076$$

Alkohol-Luft:

$$\delta_{100} = 0,0066$$

Chlorcalciumlösung-Luft:

$$\delta_{100} = 0,0061$$

$$\delta_{100} = 0,0059$$

Ob allgemein die Gase, welche die Constante α stärker beeinflussen, von den Flüssigkeiten auch stärker absorbirt werden, wird sich wohl erst auf Grundlage eines reichhaltigeren Beobachtungsmaterials entscheiden lassen.

4) Die Abnahme der Capillarconstante ist für einige der untersuchten Flüssigkeiten so erheblich (bei Aether und Luft ist α schon bei einem Druck von 140 kg/qcm auf die Hälfte gesunken), dass vermuthlich schon mit Gasdrucken, die wir ohne zu grosse Schwierigkeiten erreichen können, die Oberflächenspannung Null wird, mithin die Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur in den Cagniard de la Tour'schen Zustand übergehen können.

Bei etwas höherer Temperatur wird voraussichtlich die Capillarconstante mit dem Gasdruck schneller sinken und mithin jener Zustand eher erreicht werden.

Ist einmal die Möglichkeit gegeben, Flüssigkeiten durch Hinzupumpen von Gasen, die sich über ihrer kritischen Temperatur befinden, in Gasform überzuführen, so muss auch die Möglichkeit zugegeben werden, diejenigen festen Körper, welche ihren Schmelzpunkt mit wachsendem Druck erniedrigen, durch blossen Druck eines indifferenten Gases gasförmig zu machen.

Nimmt man ferner als durch die Versuche der Herren Hannay und Hogarth¹⁾ erwiesen an, dass Substanzen, die in einer Flüssigkeit gelöst sind, beim Uebergang der Flüssigkeit in den Cagniard de la Tour'schen Zustand durch Temperaturerhöhung mit in diesen Zustand übergeführt werden, so wird man schliessen, dass auch die Möglichkeit vorliegt, Körper wie Salze oder dergl., die in Flüssigkeiten gelöst sind, bei gewöhnlicher Temperatur durch Gasdruck mit der Flüssigkeit gasförmig zu machen.

Ob es aber je gelingen wird, Gasdrucke herzustellen, die erlauben, diese Schlussfolgerungen experimentell zu prüfen, muss dahin gestellt bleiben.

Schliesslich möge noch erwähnt werden, dass ebenso wie die Capillarconstante einer Flüssigkeit mit zunehmendem Gasdrucke abnimmt, eine andere physikalische Constante der

1) Hannay und Hogarth, Proc. Roy. Soc. **30.** p. 178—188. 1880. Beibl. **4.** p. 335.

Flüssigkeiten mit wachsendem Drucke abnehmen muss, nämlich die latente Verdampfungswärme.

Es ist erfahrungsmässig festgestellt, dass die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten mit steigender Temperatur abnimmt. Bei der kritischen Temperatur muss dieselbe Null sein.

Hr. Avenarius¹⁾ hat bereits vor längerer Zeit aus den Regnault'schen Beobachtungen über Abnahme der Verdampfungswärme mit der Temperatur die kritische Temperatur einiger Flüssigkeiten berechnet.

Da die kritische Temperatur durch Hinzutreten eines nicht condensirbaren Gases sinkt, wird bei höheren Gasdrucken die latente Wärme einer Flüssigkeit schon bei niederer Temperatur Null, mithin muss dieselbe allgemein mit zunehmendem Gasdruck abnehmen. Bei hinreichend hohem Gasdruck muss man daher eine Flüssigkeit durch Zuführen einer beliebig kleinen Wärmemenge verdampfen können.

V. Ueber die Aenderung der Dampfdichte einiger Ester mit Druck und Temperatur; von Paul Schoop.²⁾

Die Veränderlichkeit der Dampfdichte mit Druck und Temperatur ist an verschiedenen Stoffen untersucht worden; doch ist mit der Erforschung ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung kaum ein Anfang gemacht worden.

Nur Cahours³⁾ hat an einigen Beispielen den Einfluss untersucht, welchen die Substitution verschiedener Elemente oder Radicale für die in der Essigsäure enthaltenen Wasserstoffatome auf die anomale, von der Avogadro'schen Regel sehr weit abweichende Dampfdichte dieser Säure ausübt. Er fand, dass die Anomalie durch Substitutionen „innerhalb des Radicales Acetyl“ wenig verändert wird, dagegen durch Ein-

1) Avenarius, Pogg. Ann. 151. p. 303. 1874.

2) P. Schoop, Inauguraldissertation, Tübingen 1880.

3) Cahours, Compt. rend. 56. p. 900. 1863; Lieb. Ann. 128. p. 68. 1863.

führung von Alkoholradicalen an Stelle des basischen oder Hydroxylwasserstoffatoms fast völlig verschwinde. Er untersuchte nur den Methyl-, Aethyl- und Amylester der Essigsäure, deren Dichte er schon etwa 20° C. über dem Siedepunkte nahezu normal fand.

Auf Veranlassung von Prof. Dr. Lothar Meyer habe ich an einer Reihe von Präparaten aus der zur Bestimmung verschiedener physikalischer Eigenschaften für das Tübinger Laboratorium beschafften Sammlung von möglichst reinen organischen Verbindungen die Aenderung der Dampfdichte mit Druck und Temperatur untersucht. Es hatten dieselben Stoffe schon zur Bestimmung anderer physikalischer Eigenschaften gedient, besonders der Dampfspannung, der Transpiration der Dämpfe, des specifischen Volumens im tropfbaren Zustande und des Lichtbrechungsvermögens.

Zu den Beobachtungen bediente ich mich eines Apparates, den Prof. Lothar Meyer nach dem von Hofmann modificirten Principe Gay-Lussac's so hat construiren lassen, dass eine und dieselbe Quantität Substanz bei verschiedenen Temperaturen und unter einem von wenigen Millimetern bis zu zwei Atmosphären veränderlichen Drucke untersucht werden kann. Der Apparat¹⁾ ist in Taf. V Fig. 4 in äusserer Ansicht, in Fig. 5 im Durchschnitt dargestellt, und seine Einrichtung aus diesen Zeichnungen leicht verständlich. In den dicken gusseisernen Boden einer im übrigen in der Bunsen'schen Form aus Holz und Spiegelglas hergestellten Quecksilberwanne *A* sind zwei einander ganz gleiche conische Vertiefungen eingedreht, welche unten durch eine wagrechte Bohrung *c* miteinander in Verbindung stehen. In diese Vertiefungen sind sechs verschiedene eiserne, ebenfalls kegelförmige Zapfen, deren einer in natürlicher Grösse in Taf. V Fig. 8 dargestellt ist, sehr sauber eingeschliffen, und können, etwas angefettet, mittelst eines Bajonnetverschlusses luftdicht in jede derselben eingedrückt wer-

1) Derselbe ist in vorzüglich sauberer Ausführung von Hrn. Universitätsmechaniker Eugen Albrecht in Tübingen hergestellt worden.

den. In einen dieser Zapfen ist das mit Millimeterscala versehene Barometerrohr *B*, in den anderen das etwa 17 mm weite in Cubikcentimeter getheilte Rohr *C* sorgfältig eingekittet. In die Bohrung *c* mündet auch das mittelst einer Verschraubung eingesetzte, mit einem Hahne *f* versehene Glasrohr *E*, auf welches die Röhre *D* mittelst eines Gummistopfens nach Bedarf leicht aufgesetzt und wieder abgenommen werden kann. Die Bohrung *c* steht durch den für meine Untersuchung entbehrlichen Hahn *h*, das absteigende Glasrohr *r* und den dickwandigen, mit doppelter Zwirnlage umsponnenen Gummischlauch *g* mit dem Quecksilbergefässe *R* in Verbindung, welches in der senkrechten, mehr als 2 m langen Führung *F* an einer Schnur beliebig auf und ab bewegt und mittelst der selbstthätigen Schnurklemme *K* an jeder beliebigen Stelle festgehalten werden kann. Der ganze Apparat ist auf einem umränderten und an den Füßen mit Stellschrauben versehenen Tischchen befestigt, auf welchem zugleich noch ein gewöhnliches Heberbarometer *Q* Platz findet.

Durch den Hohlraum des ganzen Apparates wird zunächst mittelst einer Wasserluftpumpe längere Zeit trockene Luft hindurch gesogen, darauf das möglichst weit gesenkte Gefäss *R* mit reinem, erhitztem und wieder etwas erkaltetem Quecksilber gefüllt und, nachdem ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt worden, langsam gehoben, bis die in *r* und *c* eingeschlossene Luft durch den Hahn *f* nach *D* entwichen ist. Man lässt dann, nach Wegnahme der Röhren *B* und *C*, soviel Quecksilber in die Wanne austreten, dass es deren Boden reichlich fingerhoch bedeckt. Zur Reinigung der Röhren *B* und *C* habe ich sie erst mechanisch geputzt, darauf mit rauchender Salpetersäure und zuletzt mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgespült. Um sie dann vollständig zu trocknen, bediente ich mich einer in Taf. V Fig. 6 abgebildeten einfachen Vorrichtung. Das zu trocknende Rohr wurde durch einen doppelt durchbohrten Stopfen luftdicht verschlossen und umgekehrt in ein mit siedendem Wasser oder besser nur mit dem Dampfe desselben zu füllendes,

oben
ging
die V
herstel
i und
gepum
calciun
selbe
ständi
im Ex
Queck
und A
Wann
Zum
brach
ein m
zu ein
so m
obere
Umke
wend
ben s
jedoc
der V
Subs
fläsch
besti
mitr
wieg
Form
besti
mit
gern
Spit
Geis
1862

oben offenes Blechrohr *G* eingesenkt. Durch den Stopfen ging eine kurze, rechtwinklig gebogene Glasröhre, welche die Verbindung mit einer Töpler'schen Quecksilberluftpumpe¹⁾ herstellte, und eine enge, lange T-förmige, mit den Hähnen *i* und *k* versehene Röhre. Nachdem das Rohr völlig ausgepumpt worden, liess ich durch den Hahn *i* im Chlorcalciumrohre *H* getrocknete Luft ein und wiederholte dieselbe Operation 20- bis 30mal. Nachdem dann wieder vollständig ausgepumpt war, wurde durch *k* die Röhre mit dem im Exsiccator *J* erkalteten, vorher bis auf etwa 150° erhitzten Quecksilber gefüllt, um dann, nach Entfernung des Pfropfens und Aufgiessen von etwas trockenem Quecksilber, in der Wanne umgekehrt und in den Schliff eingesetzt zu werden. Zum Schutze gegen etwa später eindringende Feuchtigkeit brachte ich vor dem Auspumpen in das Barometerrohr *B* ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes, an beiden Enden zu einer engen Oeffnung ausgezogenes Glasröhrchen, welches so mit federndem Eisendraht umwickelt war, dass es im oberen, geschlossenen Ende des Barometers auch nach der Umkehrung desselben hängen blieb. Diese Vorsicht ist nothwendig, wenn das Barometer auf die Dauer richtig bleiben soll.

Nachdem auch das Rohr *C* mit trockenem Quecksilber, jedoch natürlich ohne Phosphorsäureanhydrid, gefüllt und in der Wanne umgestürzt war, führte ich die zu untersuchende Substanz in dasselbe ein. Da die Hofmann'schen Stöpsel-Fläschchen stets eine geringe, für gewöhnliche Dampfdichtebestimmungen unerhebliche, hier aber störende Luftmengen mitreissen, füllte ich ein sehr kleines, nur 20 bis 30 mg wiegendes Glaskügelchen der in Taf. V Fig. 9 abgebildeten Form und Grösse nahezu vollständig mit der Flüssigkeit an, bestimmte seine Gewichtszunahme und erwärmte es dann mit nach oben gekehrter Spitze so lange zwischen den Fingern, bis die Flüssigkeit die kleine Luftmenge eben aus der Spitze verdrängt hatte, worauf ich es rasch umgekehrt in

1) Diese wenig bekannte, so einfache als zweckmässige Form der Geissler'schen Pumpe ist beschrieben in Dingler's Journal. **163.** p. 426. 1862, und in Wied. Ann. **10.** p. 208. 1880.

das kalte Quecksilber der Wanne einsenkte und durch Abreiben unter demselben die äusserlich anhängende Luft in der Weise entfernte, wie es Bunsen für Kalikugeln in der Gasanalyse vorschreibt.¹⁾ Lässt man dabei die jetzt mit Quecksilber gefüllte Spitze stets abwärts gerichtet, so ist ein Verlust von Substanz nicht zu befürchten. Nach Einführung des Kügelchens wurde das Rohr *B* mit seinem Eisenconus in den Bajonnetverschluss fest eingedreht.

Um das die Substanz enthaltende Rohr *C* auf bestimmte, constant bleibende Temperaturen zu erwärmen, diente mir die aus Taf. V Fig. 4 leicht verständliche Vorrichtung. Der Dampf einer in dem etwa 4 Liter grossen kupfernen Gefässe siedenden Flüssigkeit tritt durch *l* in den unteren Theil des *C* umgebenden Glasmantels *M* ein und oben wieder aus, verdichtet sich in dem Kühler *P* und fliesst durch den unteren Theil von *N* auf den Boden von *L* zurück. Soll der Dampf eine ganz unveränderliche Temperatur besitzen, so darf ihm nirgendwo verdichtete Flüssigkeit den Weg versperren. Diese wird daher sowohl aus dem Mantel *M* wie vom Kühler *P* her durch besondere passend gebogene Röhren *m* und *p* bis auf den Boden des Gefässes *L* zurückgeleitet.

Nachdem ich zur Befestigung des Mantels *M* zuerst die von Kraut und Precht²⁾ angewandte Methode versucht hatte, bei welcher mir aber sehr viele Glasmäntel zersprangen, schob ich über das Rohr *C* einen grossen Spundkork und über diesen den oberen Theil eines Becherglases, von welchem der Boden abgesprengt worden, und goss nun auf den Kork etwa 1 cm hoch Quecksilber, in welches ich den unteren Rand des Glasmantels *M* eintauchen liess, während die Röhre *m* sehr wenig, *l* etwas mehr über dasselbe hervorragte. Dieser einfache Verschluss ist ebenso bequem als dauerhaft.

Als Heizflüssigkeiten verwandte ich Aether (Siedep. 35° C.), Schwefelkohlenstoff (46°), Holzgeist (64°), Weingeist (78°), Benzol (80°), Wasser (100°), Amylalkohol (128°).

1) Bunsen, Gasometrische Methoden. 1. Aufl. p. 59. 1857. 2. Aufl. p. 63. 1877.

2) Kraut und Precht, Lieb. Ann. 178. p. 129. 1874.

Anilin (184°). Fractionen von Erdöl und Steinkohlenbenzin gaben keine hinreichend gleichbleibende Temperaturen. Die Temperatur des Dampfes wurde durch ein sehr dünnes, in $\frac{1}{6}^{\circ}$ C. auf die Röhre getheiltes, von Dr. H. Geissler's Nachfolger in Bonn bezogenes Thermometer gemessen, welches nach meiner sorgfältigen Calibrirung nur sehr geringe Correctionen erforderte. Da es indessen, um letztere möglich zu machen, luftleer hergestellt war, so sublimirte zuweilen Quecksilber in den oberen Theil, sodass die Temperatur zu fallen schien. War dieses geschehen, so wurde nach dem Versuche das Thermometer für einige Zeit in eine grosse Wassermasse von Zimmertemperatur eingesenkt, sein Stand abgelesen, dann durch einen abgerissenen Faden das sublimirte Quecksilber herabgeholt und der Stand abermals im Wasser abgelesen. Die bis zu $0,5^{\circ}$ C. betragende Differenz wurde der betreffenden Ablesung hinzugefügt. Die Temperatur war gewöhnlich schon 5 Minuten nach dem Einströmen des Dampfes constant; doch habe ich in der Regel erst nach 30 Minuten die erste gültige Ablesung vorgenommen.

Während der Beobachtungen wurde das Barometerrohr *B* gegen die vom Mantel *M* ausstrahlende Hitze durch ein zwischen beide gestelltes Brett von der Breite der Wanne geschützt; die Temperatur *t'* des Barometerrohres und der Luft durch ein besonderes Thermometer gemessen.

Bei den Beobachtungen selbst habe ich in der Regel zuerst den im Rohre *C* herrschenden Druck so gross gemacht, dass nicht alle Flüssigkeit sich in Dampf verwandelte, ich also die Spannung des gesättigten Dampfes bestimmen konnte. Dann senkte ich das Gefäss *R*, bis keine Spur von Flüssigkeit mehr wahrzunehmen war, las nach 10 Minuten ab, vergrösserte jetzt durch weiteres Senken das Volumen in möglichst regelmässiger Weise u. s. f., bis bei jeder Temperatur etwa fünf oder sechs Ablesungen gemacht waren. Nach Herstellung einer neuen Temperatur suchte ich möglichst wieder auf die gleichen Volumina einzustellen, um besser vergleichbare Messungen zu erhalten. In einzelnen Fällen

bin ich auch vom kleineren zum grösseren Drucke übergegangen, besonders bei höher siedenden Stoffen, um sicher alle Flüssigkeit in Dampf zu verwandeln.¹⁾

Alle Ablesungen wurden mit einem stets genau wgerecht eingestellten Kathetometerfernrohre gemacht. Das vom Dampfe erfüllte Volumen wurde bis auf 0,1 ccm abgelesen und noch 0,01 ccm geschätzt; das abgelesene Volumen nach einer Quecksilbercalibrirung nach Bunsen's Methode corrigirt und die cubische Ausdehnung des Glases unter Annahme des Coëfficienten 0,000 025 berücksichtigt.

Der in *C* herrschende Druck wurde, wenn er weniger als etwa 0,5 m betrug, aus dem Unterschiede der Quecksilberstände in *C* und *B* abgeleitet. Bei grösserem Druck wurde durch den Hahn *f* Quecksilber in *D* eingelassen, dessen oberes Ende durch ein Chlorcalciumrohr mit der Atmosphäre in offener Verbindung stand, und der Niveauunterschied von *C* und *B*, sowie der Barometerstand an *Q* abgelesen. Die Quecksilberhöhen in *C* und *D* wurden an der Millimeterscala des Rohres *B* gemessen, indem das Fadenkreuz auf die zu messende Kuppe eingestellt und dann um eine genau senkrecht gestellte Axe bis auf die Scala gedreht wurde. Bei dieser nicht ganz 2 Grad betragenden Drehung blieb eine empfindliche auf dem Fernrohr befestigte Libelle vollständig in Ruhe.

Die nicht erhitzten Quecksilberhöhen habe ich nach Bunsen's Tafel²⁾ auf 0°C. (Corr. f. 1 m und 1°C. = 0,171 mm) reducirt. Die im calibrirten Rohre *C* enthaltene Quecksilbersäule war dagegen, da hier die Scala nicht mit erwärmt wurde, nach der cubischen Ausdehnung des Quecksilbers (Coëfficient = 0,000 018 15) zu reduciren. Ich habe dabei angenommen, dass die Temperatur des unteren, nicht unmittelbar erhitzten, 60 mm langen Stückes das Mittel aus der Temperatur des Dampfes und der der umgebenden Luft sei, und habe von der ganz unerheblichen Reduction der gläsernen Scala von der Lufttemperatur auf 0° abgesehen.

1) S. a. Herwig, Pogg. Ann. 137. p. 26. 1869.

2) Bunsen, Gasometrische Methoden. Tafel IV.

Bezeichnet:

P die Höhe des Quecksilbers im Barometerrohr B ,

P' " " " " im Messrohr C ,

P'' " " " " im offenen Rohre D ,

alle vom Niveau der Wanne aus gemessen, ferner:

B den auf 0° C. reducirten Barometerstand,

T die Temperatur des Dampfes,

t " " am Barometerrohr B ,

t' die Zimmertemperatur, beide stets sehr niedrig, da im Winter gearbeitet wurde,

γ den wirklichen (0,000 181 5) und

γ' den um die lineare Ausdehnung des Glases verminderten (0,000 171) Coëfficienten der cubischen Ausdehnung des Quecksilbers,

δ die von mir nach jeder neuen Herstellung des Barometers am luftleeren Apparate unmittelbar gemessene Depression des Quecksilbers in dem engeren B gegen C (0,4 bis 0,7 mm betragend),

Δ die Spannung des Quecksilberdampfes (nach Kohlrausch, prakt. Physik, 3. Aufl. Tabelle 15), so ist der Druck des Dampfes in Millimetern:

$$\Pi = \left(\frac{P}{1 + \gamma t} + \delta \right) - \left(\frac{P - 60}{1 + \gamma T} + \frac{60}{1 + \gamma \frac{1}{2}(T + t)} \right) - \Delta,$$

oder:

$$\Pi = \left(\frac{P''}{1 + \gamma' t} + B \right) - \left(\frac{P' - 60}{1 + \gamma T} + \frac{60}{1 + \gamma \frac{1}{2}(T + t)} \right) - \Delta,$$

wofür man auch einfacher:

$$\Pi = P (1 - \gamma' t) + \delta - (P' - 60) (1 - \gamma T) + 60 (1 - \frac{1}{2} \gamma (T + t)) - \Delta,$$

und:

$$\Pi = P'' (1 - \gamma' t) + B - (P - 60) (1 - \gamma T) + 60 (1 - \frac{1}{2} \gamma (T + t)) - \Delta$$

schreiben kann.

Ist ferner G das abgewogene Gewicht Substanz in Grammen und V das abgelesene, nach der Calibrirung corrigirte Volumen des Dampfes, so ergibt sich die Dichte desselben gegen Luft:

$$D = \frac{G (1 + \alpha T)}{0,001\,293 \cdot V (1 + 0,000\,025 T)} \cdot \frac{760}{\Pi},$$

wo α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bezeichnet.

Zur Prüfung der Genauigkeit, mit welcher der Apparat zu arbeiten gestattet, habe ich zunächst mit demselben die Ausdehnung der atmosphärischen Luft bestimmt.

Als ich das Rohr *C* nur durch Durchsaugen trockener Luft trocknete, dann ausgekochtes, noch warmes Quecksilber eingoss und schliesslich Luft einführte, welche zwei Tage über concentrirter Schwefelsäure gestanden, erhielt ich zu grosse Werthe des Ausdehnungscoefficienten. Nach den Erfahrungen von Magnus¹⁾ konnte die Ursache nur etwas zurückgebliebene Feuchtigkeit sein. Darauf wurde die Röhre mit äusserster Vorsicht in der oben beschriebenen Weise getrocknet und mit trockenem Quecksilber gefüllt.

Die Luft wurde durch eine beinahe zwei Fuss lange Röhre mit gekörntem und geschmolzenem Chlorcalcium in ein kleines Quecksilbergasometer geleitet und dort einige Tage über geschmolzenem Chlorcalcium stehen gelassen. Fig. 7 Taf. V zeigt das Magnus'sche Quecksilbergasometer in vereinfachter Form. Das Gefäss *A* wird mit grob zerschlagenem, reinem, geschmolzenem Chlorcalcium theilweise und dann ganz mit warmem Quecksilber gefüllt und der Kautschukpfropfen mit den Röhren vollkommen gasdicht aufgesetzt. Der Cylinder *B* ist zu etwa ein Drittel mit Quecksilber gefüllt. Die Röhre *C*, welche ebenfalls mit Quecksilber ganz gefüllt ist, vermittelt die Communication der beiden Gefässe. An der Ableitungsröhre *d* ist ein Glashahn angebracht. Schliesst man den Glashahn und hebt das Gefäss *A* in die Höhe über das Niveau des Quecksilbers im Messcylinder hinaus, so entsteht in demselben ein negativer Druck, welcher bewirkt, dass beim Oeffnen des Hahns die getrocknete Luft eintreten kann. Ist genug eingetreten, so wird der Hahn geschlossen, das Gefäss *A* soweit heruntergelassen, dass die Luft darin unter einem kleinen Ueberdruck steht, und man dann jederzeit durch Oeffnen des Hahns die Luft z. B. in die calibrirte Messröhre des Apparates Taf. V Fig. 4, *C* treten lassen kann.

Die nun erhaltenen Ausdehnungscoefficienten der Luft

1) Magnus, Pogg. Ann. 55. p. 20. 1842.

stim
Joll

= 0,

naue

aus
öfter
word

79,90

1
gefüh
1879).

stimmen nahe mit denjenigen von Regnault, Magnus, Jolly erhaltenen überein.

Temp.	Volumen	Druck		Coëfficient
12,0 ° C.	51,34 ^{cem}	427,2 ^{mm}	—	} 0,003 651
99,07 C.	51,34	557,2	—	
14,10 C.	50,73	437,8	—	
—	35,07	632,4	—	—
—	70,04	316,7	—	—
—	90,14	246,3	V. ca. 90 ^{cem}	0,003 570
99,26 C.	—	—	" " 70	0,003 652
—	35,23	832,9	" " 50	0,003 666
—	50,68	563,3	" " 30	0,003 650
—	70,08	409,6	—	—
—	90,22	318,7	—	—

Mittlerer Werth des Ausdehnungscoëfficienten der Luft = 0,003 638.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Apparat in sehr genauer Weise zu arbeiten gestattet.

Benzol.¹⁾

Berechnete Dampfdichte 2,6990.

Das zu nachfolgenden Versuchen verwendete Benzol war aus käuflichem, schon beinahe ganz reinem Benzol durch öfteres Gefrierenlassen in sehr reinem Zustand hergestellt worden.

Es zeigte einen Schmelzpunkt von 5,04° C., Siedepunkt 79,90° C. (bei 739,9 mm).

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
82,60° C.	79,84 ^{cem}	184,5 ^{mm}	2,7029	14731
—	59,91	245,0	2,7126	14678
—	40,61	358,7	2,7333	14567
—	20,28	712,1	2,7570	14441
—	15,66	842,4	(Beginn d. Niederschl.)	
Tension = 842,4				
99,30° C.	99,89 ^{cem}	154,5 ^{mm}	2,7001	15433
—	80,19	192,4	2,7018	15420
—	60,54	253,9	2,7120	15371
—	40,57	375,7	2,7349	15242
—	21,57	700,9	2,7573	15119

1) Dasselbe Benzol hatte auch zu den von Prof. Dr. L. Meyer ausgeführten Transpirationsbeobachtungen gedient. (Wied. Ann. 7. p. 497. 1879).

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
142,10° C.	80,42 ccm	214,3 mm	2,6970	17234
—	60,60	288,9	2,7010	17204
—	40,42	420,6	2,7200	17085
—	21,43	794,2	2,7300	17020
177,5° C. *	23,70	784,2	2,7142	18586
—	41,36	458,6	2,6596	(18968)
—	60,66	306,4	2,7142	18586
—	80,55	231,2	2,7088	18623

Durch Division der gleichen Räumen, aber verschiedenen Temperaturen angehörigen Werthe von PV erhält man für die „Spannungscoefficienten“¹⁾ folgende Werthe:

Zwischen 82,6° C. und 177,5° C.	Zwischen 99,3° C. und 142,1° C.
0,003 616, Vol. ungefähr 80 ccm	0,003 752, Vol. ungefähr 80 ccm
0,003 646, „ „ 60	0,003 832, „ „ 60
0,003 917, „ „ 40	0,003 926, „ „ 40
0,004 030, „ „ 20	0,004 149, „ „ 20
Zwischen 82,6° C. und 142,1° C.	Zwischen 99,3° C. und 177,5° C.
0,003 738, Vol. ungefähr 80 ccm	0,003 592, Vol. ungefähr 80 ccm
0,003 801, „ „ 60	0,003 753, „ „ 60
0,003 823, „ „ 40	0,004 137, „ „ 20
0,003 990, „ „ 20	

Diese Spannungscoefficienten sind so geordnet, dass dieselben mit steigendem Druck aufeinander folgen, was auch an der regelmässigen Zunahme derselben gut zu erkennen ist.

Ameisensäuremethylester.

Berechnete Dampfdichte 2,0783.

Der zu den nachfolgenden Versuchen angewendete Ameisensäuremethylester, sowie alle anderen homologen Ester stammten aus der oben erwähnten, von Hrn. Prof. Dr. Lothar Meyer für das hiesige Laboratorium zum Zwecke der Bestimmung physikalischer Eigenschaften beschafften Sammlung.

Behufs der Erreichung der vollständigsten Reinheit des Ameisensäuremethylesters war es nur noch nöthig, denselben, nachdem er über wasserfreiem Kupfervitriol gestanden, noch-

1) Der Spannungscoefficient bezeichnet die Aenderung des Druckes mit der Temperatureinheit, wenn der Druck bei 0° gleich 1 gesetzt und das Volumen constant erhalten wird. (Van der Waals, Beibl. 1. p. 14. 1877.)

mals einer fractionirten Destillation mit Linnemann'schem Aufsatze zu unterwerfen.

Der weitaus grösste Theil ging constant bei $31,3^{\circ}$ C. (745,0 mm Barometerstand) über. Der mittelste Theil wurde für sich aufgefangen und zur Dichtebestimmung verwendet.

In der oben beschriebenen Weise wurde der Ester in das Kügelchen gefüllt; sein Gewicht betrug 0,0690 g.

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
-0,4° C.	115,10 ^{ccm}	170,4 ^{mm}	2,0708	19613
—	89,73	187,4	—	—
—	31,87	193,4	(beginnend. Verflüssigung)	
Tension = 193,3				
34,0° C.	30,11	722,0	2,0980	21739
—	49,93	440,5	2,0737	21994
—	70,29	315,5	2,0567	22177
—	90,19	247,2	2,0458	22295
—	20,99	822,9	—	—
Tension = 822,9				
64,4° C.	30,14	801,2	2,0759	24148
—	50,03	485,5	2,0638	24290
—	70,11	348,9	2,0493	24461
—	90,43	272,1	2,0373	24606
99,4° C.	30,22	887,0	2,0650	26805
—	50,03	538,3	2,0546	26931
—	70,18	385,8	2,0436	27075
—	90,37	300,4	2,0382	27147

Spannungscoefficienten:

Zwischen $-0,4^{\circ}$ C. und $90,4^{\circ}$ C.	Zwischen $64,4^{\circ}$ C. und $99,4^{\circ}$ C.
0,004 115	0,003 717, Vol. ca. 90 ccm
$-0,4^{\circ}$ C. „ $64,4^{\circ}$ C.	0,003 801, 70
0,003 984	0,003 884, 50
$-0,4^{\circ}$ C. „ $34,0^{\circ}$ C.	0,003 928, 30
0,004 077	Zwischen $34,0^{\circ}$ C. und $64,4^{\circ}$ C.
Zwischen $34,0^{\circ}$ C. und $99,4^{\circ}$ C.	0,003 837, Vol. ca. 90 ccm
0,003 752, Vol. ca. 90 ccm	0,003 829, 70
0,003 816, 70	0,003 888, 50
0,003 886, 59	0,004 160, 30
0,004 047, 30	

Ameisensäureäthylester.

Berechnete Dampfdichte 2,5632.

Der über Phosphorsäureanhydrid getrocknete Ester zeigte einen Siedepunkt von $53,7^{\circ}$ C. — $53,9^{\circ}$ C. (bei 747,6 mm B.)

Angewandt wurden 0,0642 g des Esters.

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
35,0° C.	95,10 ^{ccm}	174,7 mm	2,5613	16623
—	70,04	235,2	2,5839	16477
—	49,93	328,0	2,5998	16377
—	38,41	365,2	—	—
—	31,48	365,5	—	—
Tension = 365,3				
46,29° C.	95,15	181,2	2,5599	17241
—	69,94	245,6	2,5694	17177
—	49,93	340,8	2,5938	17016
—	32,14	524,0	2,6207	16841
—	27,57	558,3	—	—
Tension = 558,3				
65,69° C.	14,30	1113,8	—	—
—	19,98	887,9	2,6391	17740
—	29,96	599,3	2,6071	17955
—	50,00	361,4	2,5910	18070
—	70,01	260,4	2,5682	18231
—	95,30	192,0	2,5588	18297
Tension = 1113,8				
99,50° C.	19,61	1004,4	2,6144	19697
—	30,27	660,3	2,5764	19987
—	50,03	400,5	2,5700	20037
—	70,18	287,0	2,5567	20141
—	95,34	212,0	3,5477	20213

Spannungscoefficienten:

Zwischen 35,0° C. und 65,69° C.	Zwischen 46,29° C. und 99,5° C.
0,003 707, Vol. ca. 95 ccm	0,003 811, Vol. ca. 95 ccm
0,003 946, 70	0,003 815, 70
0,003 819, 50	0,003 946, 50
	0,004 191, 30
Zwischen 35,0° C. und 99,50° C.	Zwischen 65,69° C. und 99,5° C.
0,003 793, Vol. ca. 95 ccm	0,003 888, Vol. ca. 95 ccm
0,003 920, 70	0,003 892, 70
0,003 943, 50	0,004 083, 50
	0,004 291, 30
	0,004 153, 20

Essigsäuremethylester. (Berechnete Dampfdichte 2,5632.)

Siedepunkt 55,4° — 55,6° C. (745,1 mm Barom.) Der Ester stand 24 Stunden über geschmolzenem Chlorcalcium.

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
46,79° C.	26,46 ^{ccm}	531,1 mm	(Beginn d. Verflüssigung)	
—	30,12	523,5	2,5761	15409
—	49,95	319,1	2,4904	15939
—	70,28	229,8	2,4579	16150
—	100,21	162,8	2,4332	16314
Tension = 531,1				

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
78,26° C.	16,71 cem	1024,5 mm	2,5444	17120
—	30,15	580,8	2,4874	17511
—	50,05	352,3	2,4704	17632
—	70,14	253,3	2,4517	17767
—	95,29	187,8	2,4340	17896
99,45° C.	18,01	1019,3	2,5167	18357
—	30,22	618,2	2,4730	18682
—	50,18	379,7	2,4662	18734
—	70,27	268,3	2,4505	18853
—	95,34	198,6	2,4400	18935
183,20° C.	23,01	993,3	2,4758	22856
—	30,23	756,4	2,4747	22866
—	50,38	453,2	2,4784	22832
—	70,57	324,0	2,4749	22864
—	96,03	238,5	2,4707	22903

Da sämtliche Dampfdichten sehr viel zu niedrig ausgefallen sind, so musste eine zweite Versuchsreihe mit dem Ester unternommen werden. Da die zu kleinen Dichten kaum anders als durch eine Spur Wasser, die sich noch im Ester befunden haben musste, zu erklären waren, wurde derselbe über (P_2O_5) Phosphorsäureanhydrid gestellt. — Der von der syropförmig gewordenen Phosphorsäure abgeessene und nochmals destillierte Ester ergab dann normale Dichten, wie untenstehende Daten zeigen.

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
34,80° C.	30,11 cem	320,1 mm	—	—
—	43,92	322,6	—	—
—	54,96	297,2	2,5885	16334
—	70,29	233,8	2,5729	16433
—	95,35	173,6	2,5543	16553
Tension =		$\begin{cases} 320,1 \\ 322,6 \end{cases}$		
46,59° C.	29,10	511,6	—	—
—	50,08	338,7	2,5882	16962
—	70,08	244,8	2,5591	17155
—	95,45	180,4	2,5495	17220
Tension =		511,6		
65,29° C.	15,95	994,0	—	—
—	30,14	593,1	2,5997	17876
—	50,03	359,8	2,5817	18001
—	70,51	257,5	2,5596	18156
—	95,24	191,6	2,5467	18248
Tension =		994,0		

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
99,44° C.	20,02 ccm	980,0 mm	2,6079	19620
—	30,22	658,0	2,5810	19824
—	50,03	399,3	2,5612	19977
—	70,43	285,0	2,5490	20072
—	95,49	211,3	2,5207	20177

Spannungscoefficienten:

Zwischen 99,44° C. und 34,80° C.

0,003 840, Vol. ca. 95 ccm	
0,003 889, 70	
0,003 921, 50	

Zwischen 99,44° C. und 65,29° C.

0,003 880, Vol. ca. 95 ccm	
0,003 872, 70	
0,004 068, 50	
0,004 031, 30	

Zwischen 99,44° C. und 46,59° C.

0,003 829, Vol. ca. 95 ccm	
0,003 785, 70	
0,003 988, 50	

Zwischen 65,29° C. und 34,80° C.

0,003 803, Vol. ca. 95 ccm	
0,003 906, 70	
0,003 800, 50	

Ameisensäurepropylester.

Berechnete Dampfdichte 3,0481.

Nach der üblichen Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid und darauf folgender Destillation wurden 0,0594 g des Esters abgewogen und zu folgenden Versuchen verwendet. — Hier zeigte sich zum erstenmale in deutlicher Weise, dass das Phosphorsäureanhydrid sich nicht mehr inactiv gegen den Ester verhielt; dasselbe überzog sich mit einem braunen Auflug, welcher bei längerem Stehenlassen des Esters sogar dunkelbraun bis schwarz wurde. Da vielleicht Unreinigkeiten, die dem Ester beigemischt sein könnten, und welche sich leichter zersetzen mit Phosphorsäureanhydrid, Ursache einer solchen Erscheinung sein konnten, so wurde der Ester mehrmals über frische Portionen von Anhydrid gestellt, wodurch zuletzt fremde Stoffe ganz entfernt worden wären; aber stets zersetzte sich von neuem ein Theil des Esters.

Bei fünf verschiedenen Temperaturen wurden Dichtebestimmungen, bei vier Temperaturen Tensionsbestimmungen ausgeführt.

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
0,0° C.	31,92 ^{cem}	24,4 mm	—	—
—	12,28	23,1	—	—
	Tension = 24,4			
34,7° C.	100,55	121,8	3,2267	12197
—	94,65	127,3	—	—
—	57,47	127,7	—	—
—	17,19	128,9	—	—
	Tension = 128,9			
65,29° C.	95,69	152,2	2,9826	14564
—	70,21	206,1	2,9902	14470
—	49,98	287,2	3,0144	14354
—	35,21	403,2	3,0478	14197
—	28,48	440,3	—	—
—	18,75	441,5	—	—
	Tension = 441,5			
80,15° C.	96,09	157,7	2,9812	15153
—	70,24	215,4	2,9859	15130
—	50,00	301,0	3,0017	15050
—	29,99	494,1	3,0487	14818
—	21,07	700,1	3,0597	14764
—	16,65	735,3	—	—
	Tension = 735,3			
99,40° C.	14,43	1076,1	3,0675	15528
—	20,12	780,4	3,0336	15702
—	30,22	521,6	3,0219	15763
—	50,08	317,6	2,9948	15905
—	70,18	228,8	2,9665	16057
—	95,29	168,9	2,9596	16095
128,0° C.	15,01	1116,8	3,0598	16763
—	20,13	842,0	3,0262	16949
—	30,26	564,1	3,0048	17070
—	50,06	343,5	2,9829	17196
—	70,63	244,3	2,9726	17255
—	95,05	181,7	2,9700	17270

Spannungscoefficienten:

Zwischen 34,50° C. und 128,0° C.

0,005 274

34,50° C. und 99,4° C.

0,005 961

Zwischen 34,50° C. und 80,15° C.

0,006 696

Zwischen 80,15° C. und 128,0° C.

0,003 812, Vol. ca. 95 cem

0,003 839, 70

0,003 915, 50

0,004 260, 30

0,004 111, 20

Zwischen 65,29° C. und 99,4° C.

0,003 857, Vol. ca. 95 cem

0,004 069, 70

0,003 997, 50

0,004 099, 30

Essigsäureäthylester.

Berechnete Dampfdichte 3,0481.

Wie bei dem isomeren Ameisensäurepropylester zeigte sich auch hier beim Trocknen des Essigsäureäthylesters mit wasserfreier Phosphorsäure der Beginn einer Zersetzung.

Der Ester destillierte innerhalb $1/10^{\circ}$ C. über; von demselben wurden 0,0592 g abgewogen.

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
+ 0,8° C.	7,08 ccm	25,5 mm	Tension bei + 0,8° C.	
35,00° C.	99,59	128,8	3,0606	12827
—	71,44	144,9	—	—
—	30,91	144,7	—	—
	Tension = 144,9			
65,09° C.	95,25	148,2	3,0521	14116
—	70,12	199,8	3,0752	14010
—	49,73	279,4	3,1008	13895
—	30,14	454,7	3,1438	13705
—	23,22	484,2	—	—
	Tension = 484,2			
79,56° C.	15,44	801,0	—	—
—	20,01	706,7	3,1776	14141
—	30,20	474,4	3,1365	14327
—	50,15	289,1	3,0993	14498
—	70,04	208,3	3,0800	14590
—	95,49	154,0	3,0557	14705
	Tension = 801,0			
99,40° C.	13,93	1074,3	3,1722	14965
—	20,02	759,4	3,1226	15203
—	30,27	503,7	3,1136	15247
—	50,18	306,9	3,0825	15400
—	70,23	220,5	3,0656	15486
—	95,34	163,3	3,0491	15569
128,0° C.	15,16	1076,1	3,1335	16314
—	20,03	818,1	3,1196	16386
—	30,29	546,3	3,0892	16547
—	50,06	331,0	3,0850	16570
—	70,28	237,5	3,0626	16691
—	95,61	174,6	3,0379	16827

Spannungscoefficienten:

Zwischen 79,56° C. und 128,0° C.

0,003 855,	Volumen ca. 95 ccm
0,003 894,	70
0,003 904,	50
0,004 292,	30
0,004 433,	20

Zwischen 65,09° C. und 99,40° C.

0,003 728,	Volumen ca. 95 ccm
0,003 837,	70
0,003 974,	50
0,004 187,	30

Zwischen 35,00° C. und 65,00° C.	0,003 782
35,00° C. „ 79,56° C.	0,003 713
35,00° C. „ 99,40° C.	0,003 756
35,00° C. „ 128,00° C.	0,003 799

Propionsäuremethylester.

Berechnete Dampfdichte 3,0481.

Nachdem der Ester einen Tag über Phosphorsäureanhydrid gestanden hatte, wurde derselbe nochmals destillirt. Siedepunkt 78,6° — 78,8° C. (bei 730,9 mm Barometerstand).

Bisher betrug die Menge der angewandten Substanz zwischen 60 und 65 mg, und konnte dementsprechend der Druck nicht unter 150 mm gebracht werden. Es wurde daher diesmal eine kleinere Quantität, 0,0449 g des Esters abgewogen und dadurch ermöglicht, Dichtebestimmungen bei einem nur 100 mm betragenden Druck auszuführen.

Es wurden sechs verschiedene Temperaturen angewandt, 99,4° C., 115,8° C., 127,8° C., 78,9° C., 64,9° C. und 45,4° C., aber zwei davon mussten als unbrauchbar weggelassen werden, da bei 115,8° C. die nöthige Constanz der Temperatur fehlte, und bei 45,4° C. nicht alle Flüssigkeit mehr in Dampf sich verwandelte.

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
64,89° C.	95,04 ccm	113,2 mm	3,0364	10758,7
—	69,95	153,0	3,0523	10702,4
—	49,98	211,8	3,0859	10586
—	30,14	348,1	3,1136	10491,6
—	21,09	440,0	—	—
Tension = 440,0				
78,96° C.	94,94	118,0	3,0377	11203
—	70,21	159,1	3,0466	11170,5
—	50,00	221,0	3,0768	11050
—	30,15	365,0	3,0924	11005
—	19,91	549,8	3,1090	10946,5
—	12,90	729,3	—	—
Tension = 729,3				
99,30° C.	14,90	776,7	3,1103	11573
—	20,02	579,5	3,1026	11601
—	30,17	387,2	3,0812	11682
—	50,13	234,3	3,0646	11745
—	70,18	168,6	3,0421	11833
—	95,60	124,5	3,0242	11902

Temp.	Volumen	Druck	Dichte	PV
127,8° C.	15,31	817,8	3,0951	12521
—	20,08	624,7	3,0894	12544
—	30,19	417,7	3,0853	12560
—	50,26	251,2	3,0695	12625
—	70,38	180,3	3,0539	12690
—	95,91	132,3	3,0541	12689

Spannungscoefficienten:

Zwischen 64,89° C. und 99,3° C.	Zwischen 64,89° C. und 127,8° C.
0,003 863, Vol. ca. 95 cem	0,003 501, Vol. ca. 95 cem
0,003 833, 70	0,003 652, 70
0,004 010, 50	0,003 821, 50
0,004 195, 30	0,003 934, 30
Zwischen 99,3° C. und 127,8° C.	
0,003 018, Vol. ca. 95 cem	0,003 573, Vol. ca. 30 cem
0,003 400, 70	0,003 977, 20
0,003 555, 50	0,004 022, 15

Meine Beobachtungen bestätigen zunächst die Wahrnehmung Cahours', dass der Ersatz des Hydroxylwasserstoffatoms durch Alkoholradicale das anomale Verhalten der Säuren fast völlig verschwinden macht. Die Dampfdichten sind meist nur wenig grösser, zum Theil sogar etwas kleiner als die berechneten Werthe ausgefallen. Letzteres kann möglicherweise daher rühren, dass, trotz der grössten aufgewandten Sorgfalt, doch vielleicht noch eine Spur Feuchtigkeit in der Substanz blieb. Andererseits aber ist zu bedenken, dass das Gewicht der Luft, mit welchem das der Dämpfe verglichen wurde, nur berechnet, nicht unmittelbar bestimmt ist, dass daher die erhaltenen Zahlen die absolute Richtigkeit aller angewandten Gewichts-, Längen- und Dichtigkeitsmaasseinheiten voraussetzen. Es war aber z. B. das benutzte Quecksilber nicht absolut rein, mithin auch der Druck von 760 mm nicht ganz genau der Normaldruck u. dgl. m. Da es mir nur auf relative, nicht auf ganz absolute Werthe der Dampfdichten ankam, so habe ich geglaubt, auf die umständliche Untersuchung aller genannten Einheiten verzichten zu dürfen.

Ob die etwas verschiedenen Dichtigkeiten isomerer Ester in der Natur der Substanzen oder in äusseren störenden

Umständen ihren Grund haben, wage ich nicht zu entscheiden.

Für die Abhängigkeit des Productes PV von der Temperatur hat Herwig¹⁾ aus seinen an sechs verschiedenen Stoffen (Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Wasser und Bromäthyl) gemachten Beobachtungen die Beziehung:

$$\frac{PV}{p'v'} = 0,0595 \sqrt{a+t}$$

abgeleitet, in welcher P und V Druck und Volumen des Dampfes in dem Zustande, wo derselbe sich bereits wie ein Gas verhält (in den angeführten Zahlen je in der letzten Bestimmung einer Reihe), p' und v' Druck und Volumen des bei der entsprechenden Temperatur gesättigten Dampfes ($p' =$ Tension des Dampfes), $a + t$ die absolute Temperatur bezeichnet, und 0,0595 eine für alle Dämpfe geltende Constante ist. Allerdings war das Temperaturintervall bei seinen Bestimmungen durch die Versuchsmethode auf sehr enge Grenzen beschränkt; es dehnte sich von $+8,0^\circ$ bis $69,9^\circ$ C. aus. H. Herwig bemerkt selbst, dass es noch nicht ganz erwiesen sei, ob seine Relation auch auf höhere Temperaturen der Dämpfe anwendbar sei.

Aus meinen Beobachtungen ergibt sich in der That dieselbe Constante 0,0595 für die Temperaturen, innerhalb welcher H. Herwig die Beziehung aufgestellt hat, auch für die von mir untersuchten Körper; bei höheren Temperaturen jedoch nimmt die Constante ab.

Von den zur Bestimmung derselben erforderlichen Grössen wurden nur p' und PV unmittelbar gemessen. Um v' zu ermitteln, habe ich mich einer graphischen Interpolation bedient, indem ich den Druck als Abscisse, das Gewicht der Volumeneinheit des Dampfes als Ordinate auftrug und die so erhaltene Curve bis zum Schnitt mit der der Spannung des gesättigten Dampfes zugehörigen Ordinate verlängerte. Die so erhaltenen Werthe fallen sehr nahe mit den unmittelbar beobachteten zusammen.

1) Herwig, Pogg. Ann. 137. p. 19 u. 592. 1869.

Für Ameisensäurepropylester findet man z. B.:

Temperatur	34,7° C.	65,28° C.	80,15° C.
I. Graphisch abgeleitetes Grenzvolumen v' . . .	94,50 ccm	32,19 ccm	20,02 ccm
II. Beobachtetes Grenz- volumen v'	95,00	31,15	19,70

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung der v' , I. graphisch abgeleitet und II. beobachtet, recht gut.

Die graphisch abgeleiteten v' halte ich sogar für genauer als die direct beobachteten, da sich der Punkt, wo gerade der Dampf gesättigt ist, durch den Versuch sehr schwierig feststellen lässt.

Auf ähnliche einfache Weise lässt sich das Product PV für die jeweilige Temperatur ableiten.

PV bedeutet Druck und Volumen des Dampfes in dem Zustande der theoretischen Dichte, d. h. also der kleinsten Dampfdichte, die demselben überhaupt zukommt.

Sobald die Producte PV constant werden, ist auch die kleinste Dampfdichte, die theoretische, erreicht. Weiss man auch nur von einer Temperatur den Werth von PV , der sich nicht mehr verändert, so lässt sich aus der zugehörigen Dampfdichte der Werth von PV für jede beliebige Temperatur angeben.

Für Ameisensäurepropylester z. B. ist bei einer Temperatur von 128,0° C. das Product PV für die beiden äussersten Bestimmungen constant geblieben. Dasselbe ist 17270, welcher Zahl eine Dampfdichte von 2,9700 entspricht. Diese Dampfdichte wird auch bei hinreichend niedrigem Druck bei allen anderen Temperaturen eintreten, und dies angenommen, ergibt sich PV für die Temperaturen:

PV für die Temperaturen

34,7° C.	65,29° C.	80,15° C.	99,4° C.	128,0° C.
13251	14569	15211	16038	17270

und daraus:

$$\begin{aligned}\frac{PV}{p'v} &= 0,06186 \sqrt{a + 34,7}, \\ &= 0,05560 \sqrt{a + 65,29}, \\ &= 0,05487 \sqrt{a + 80,15}.\end{aligned}$$

Dieses Verhältniss ändert sich also etwas weniger rasch, als die Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur.

Auf dieselbe Weise wurde der Essigsäuremethyl-ester auf die Constante geprüft.

Temperatur	65,09° C.	79,56° C.
Grenzvolumen v'	28,24 ccm	17,62 ccm
Tension p'	484,2 mm	801,0 mm
PV	14182	14792
$p'v'$	13673	14114

$$\frac{PV}{p'v} = 0,05641 \sqrt{a + 65,09}; \quad 0,05582 \sqrt{a + 79,56}.$$

Die Anomalie der Dampfdichten ist bekanntlich auf verschiedene Art erklärt worden. Während einige Forscher, besonders A. Horstmann¹⁾, annehmen, der abnorm dichte Dampf enthalte eine grössere Zahl Theilchen als ein gleiches Volumen eines der Avogadro'schen Regel gehorchenden Dampfes oder Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthält, sind andere, namentlich A. Naumann²⁾ der Ansicht, die Anzahl der Theilchen sei stets dieselbe, und die grössere Dichte habe ihren Grund in der Entstehung von einer gewissen Anzahl Theilchen von dem doppelten oder mehrfachen des normalen Moleculargewichtes. Ohne diesen Streit entscheiden zu wollen, möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die Aenderung, welche die Dichte, bei gleichbleibender Temperatur durch allmähliche Aenderung des Druckes oder bei gleichbleibendem Drucke durch Aenderung der Temperatur erfährt, eine gewisse Aehnlichkeit mit der Dichtigkeitsänderung von Dämpfen hat, welche, wie z. B. der Dampf der sogenannten Untersalpetersäure, nach allgemein angenommener Ansicht, Dissociation erleiden, also

1) A. Horstmann, Lieb. Ann. Suppl. 6. p. 51. 1868.

2) A. Naumann, Lieb. Ann. 155. p. 325. 1870.

aus Molekeln von verschieden grosser Masse bestehen. Die Abhängigkeit der Dichte solcher Dämpfe von der Temperatur wird bekanntlich durch eine symmetrische Curve dargestellt, deren Wendepunkt dem Zustande entspricht, in welchem gerade die Hälfte der Theilchen dissociirt ist.¹⁾ Eine im gleichen Sinne gekrümmte Curve erhält man auch, wenn man die Dampfdichte der von mir untersuchten Ester oder auch der Essigsäure und anderer Stoffe bei gleichbleibendem Drucke als Function der Temperatur oder, bei gleicher Temperatur als Function des Druckes darstellt. Wird der Druck vermindert, resp. die Temperatur erhöht, so ändert sich in der Regel die Dichte erst nur langsam, dann rascher und zuletzt wieder langsam, indem sie sich der normalen Dichte nähert. Vielleicht deutet dieses darauf hin, dass die bei einem bestimmten Drucke und bestimmter Temperatur in gewisser Anzahl vorhandenen Doppelmolekeln allmählich zu einfachen zerfallen und dadurch ähnliche, nur viel geringere Aenderungen der Dichte erzeugen, wie sie sich an Dämpfen zeigen, welche ganz oder doch zum grössten Theile aus solchen dissociirbaren Doppelmolekeln bestehen.

VI. *Ueber Spannungsdifferenzen zwischen sich berührenden Flüssigkeiten mit Berücksichtigung der Concentration; von Erasmus Kittler.*

Die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden electromotorischen Erregungen wurden schon vielfach zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht. Die Anordnung der hierauf bezüglichen Versuche in den Arbeiten von Fechner²⁾, Wild³⁾, L. Schmidt⁴⁾, E. du

1) Vgl. Naumann, Thermochemie. p. 62 ff. 1869.

2) Fechner, Pogg. Ann. 48. p. 1 u. 225. 1839.

3) Wild, Pogg. Ann. 103. p. 353. 1858.

4) Schmidt, Pogg. Ann. 109. p. 106. 1860.

Bois-Reymond¹⁾, Worm-Müller²⁾ und anderen ist im wesentlichen die von ersterem Forscher angegebene. Von vier Gefässen A, B, C, D, die durch Heber in leitende Verbindung gebracht werden können, sind die beiden äusseren A und D mit der gleichen Flüssigkeit F, die inneren B und C mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten F_1 und F_2 gefüllt. In die Becher A und D tauchen gleiche Metallplatten, zu welchen die Enden eines Galvanometerdrahtes führen. Tritt nun ein Strom ein, so folgt, dass die Flüssigkeiten F, F_1 und F_2 electromotorisch aufeinander wirken, und gleichzeitig, dass sie sich nicht in eine Spannungsreihe ordnen; bleibt dagegen die Electricität im Gleichgewicht, so sind entweder keine Spannungsdifferenzen vorhanden, oder dieselben befolgen das Volta'sche Spannungsgesetz.

Die Entscheidung darüber, wie sich Flüssigkeiten zum Spannungsgesetze verhalten, kann noch in anderer Weise geführt werden.

Es seien F_1, F_2, F_3 drei verschiedene Flüssigkeiten, die zu je zweien mit dem Metall M in Verbindung gebracht, die electromotorischen Kräfte bez. a, b, c ergeben, d. i.:

$$M | F_1 + F_1 | F_3 + F_3 | M = a,$$

$$M | F_2 + F_2 | F_3 + F_3 | M = b,$$

$$M | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M = c;$$

zeigt nun der Versuch, dass $a - b = c$, so befolgen F_1, F_2 und F_3 untereinander das Spannungsgesetz. Man hat ja in diesem Falle:

$$a - b = M | F_1 + F_1 | F_3 + F_3 | F_2 + F_2 | M$$

$$= c = M | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M,$$

$$\text{d. i. } F_1 | F_3 + F_3 | F_2 = F_1 | F_2.$$

Ist dagegen $a - b$ von c verschieden, so lassen sich die drei Flüssigkeiten nicht in eine Spannungsreihe ordnen.

Diese Methode wurde von mir angewendet auf Lösungen von Chloriden, die zunächst unter sich, dann mit destillirtem Wasser, mit Kupfervitriollösung oder verdünnten Säuren in Berührung gebracht wurden.

Die electromotorischen Kräfte der in Frage kommenden

1) E. du Bois-Reymond, Reichert's und E. du Bois-Reymond's Archiv, p. 453. 1867.

2) Worm-Müller, Pogg. Ann. 140. p. 114 u. 380. 1870.

aus Molekeln von verschieden grosser Masse bestehen. Die Abhängigkeit der Dichte solcher Dämpfe von der Temperatur wird bekanntlich durch eine symmetrische Curve dargestellt, deren Wendepunkt dem Zustande entspricht, in welchem gerade die Hälfte der Theilchen dissociirt ist.¹⁾ Eine im gleichen Sinne gekrümmte Curve erhält man auch, wenn man die Dampfdichte der von mir untersuchten Ester oder auch der Essigsäure und anderer Stoffe bei gleichbleibendem Drucke als Function der Temperatur oder, bei gleicher Temperatur als Function des Druckes darstellt. Wird der Druck vermindert, resp. die Temperatur erhöht, so ändert sich in der Regel die Dichte erst nur langsam, dann rascher und zuletzt wieder langsam, indem sie sich der normalen Dichte nähert. Vielleicht deutet dieses darauf hin, dass die bei einem bestimmten Drucke und bestimmter Temperatur in gewisser Anzahl vorhandenen Doppelmolekeln allmählich zu einfachen zerfallen und dadurch ähnliche, nur viel geringere Aenderungen der Dichte erzeugen, wie sie sich an Dämpfen zeigen, welche ganz oder doch zum grössten Theile aus solchen dissociirbaren Doppelmolekeln bestehen.

VI. Ueber Spannungsdifferenzen zwischen sich berührenden Flüssigkeiten mit Berücksichtigung der Concentration; von Erasmus Kittler.

Die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden electromotorischen Erregungen wurden schon vielfach zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht. Die Anordnung der hierauf bezüglichen Versuche in den Arbeiten von Fechner²⁾, Wild³⁾, L. Schmidt⁴⁾, E. du

1) Vgl. Naumann, Thermochemie. p. 62 ff. 1869.

2) Fechner, Pogg. Ann. 48. p. 1 u. 225. 1839.

3) Wild, Pogg. Ann. 103. p. 353. 1858.

4) Schmidt, Pogg. Ann. 109. p. 106. 1860.

Bois-Reymond¹⁾, Worm-Müller²⁾ und anderen ist im wesentlichen die von ersterem Forscher angegebene. Von vier Gefässen A, B, C, D, die durch Heber in leitende Verbindung gebracht werden können, sind die beiden äusseren A und D mit der gleichen Flüssigkeit F, die inneren B und C mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten F_1 und F_2 gefüllt. In die Becher A und D tauchen gleiche Metallplatten, zu welchen die Enden eines Galvanometerdrahtes führen. Tritt nun ein Strom ein, so folgt, dass die Flüssigkeiten F, F_1 und F_2 electromotorisch aufeinander wirken, und gleichzeitig, dass sie sich nicht in eine Spannungsreihe ordnen; bleibt dagegen die Electricität im Gleichgewicht, so sind entweder keine Spannungsdifferenzen vorhanden, oder dieselben befolgen das Volta'sche Spannungsgesetz.

Die Entscheidung darüber, wie sich Flüssigkeiten zum Spannungsgesetze verhalten, kann noch in anderer Weise geführt werden.

Es seien F_1, F_2, F_3 drei verschiedene Flüssigkeiten, die zu je zweien mit dem Metall M in Verbindung gebracht, die electromotorischen Kräfte bez. a, b, c ergeben, d. i.:

$$M | F_1 + F_1 | F_3 + F_3 | M = a,$$

$$M | F_2 + F_3 | F_3 + F_3 | M = b,$$

$$M | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M = c;$$

zeigt nun der Versuch, dass $a - b = c$, so befolgen F_1, F_2 und F_3 untereinander das Spannungsgesetz. Man hat ja in diesem Falle:

$$a - b = M | F_1 + F_1 | F_3 + F_3 | F_2 + F_2 | M$$

$$= c = M | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M,$$

$$\text{d. i. } F_1 | F_3 + F_3 | F_2 = F_1 | F_2.$$

Ist dagegen $a - b$ von c verschieden, so lassen sich die drei Flüssigkeiten nicht in eine Spannungsreihe ordnen.

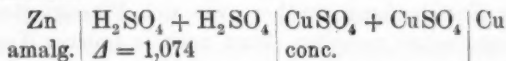
Diese Methode wurde von mir angewendet auf Lösungen von Chloriden, die zunächst unter sich, dann mit destillirtem Wasser, mit Kupfervitriollösung oder verdünnten Säuren in Berührung gebracht wurden.

Die electromotorischen Kräfte der in Frage kommenden

1) E. du Bois-Reymond, Reichert's und E. du Bois-Reymond's Archiv, p. 453. 1867.

2) Worm-Müller, Pogg. Ann. 140. p. 114 u. 380. 1870.

Combinationen wurden auf electrometrischem Wege gemessen, indem man die am nicht abgeleiteten Pole auftretende freie Spannung mit der eines Daniell'schen Elements verglich. Als Messapparat diente mir ein Cylinder-Quadrantenelectrometer von Edelmann¹⁾, eine Modification des Thomson'schen Quadrantenelectrometers. Zur raschen Herstellung und Unterbrechung der Leitungen benutzte ich einen Schlüssel für electriche Leitungen von W. Beetz.²⁾ Die Ladung der Nadel erfolgte durch eine kleine Zamboni'sche Säule, die sich Monate lang sehr constant erwies. Die Ablesung geschah mittelst Spiegel, Fernrohr und Scala, welche in einer Entfernung von 3 m vom Electrometer aufgestellt war. Der Scalenausschlag für ein Daniell'sches Element



belief sich im Mittel auf 90 bis 91 Doppelmillimeter, sank im Minimum auf 89,0 herab und erreichte mit 92,0 sein Maximum.

Die angewandten Substanzen waren als „chemisch rein“ aus der Fabrik von Dr. F. Schnitzer & Comp. in München bezogen. Die wässerigen Lösungen der Chloride wurden in der Regel nach zehn verschiedenen Verhältnissen hergestellt, der Procentgehalt durch Wägung, das specifische Gewicht mit der Mohr'schen Wage ermittelt. Von den concentrirten Lösungen wurde nur das specifische Gewicht bestimmt, der Sättigungspunkt für die betreffende Temperatur aus anderen Angaben berechnet. Destillirtes Wasser, das ich in grossen Mengen theils zur Reinigung, theils zur Herstellung der Lösungen, theils auch zu Messungen verbrauchte, erwies sich in verschiedenen Bezügen als nicht vollständig gleich.³⁾ Für zusammengehörige Versuche benutzte ich daher immer Wasser einer Flasche, so rein ich es nur aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule bekommen konnte.

1) Edelmann, Neuere Apparate für naturwissenschaftliche Schule und Forschung. p. 150. 1880.

2) Beetz, Sitzungsber. der k. b. Acad. der Wissenschaften. 1880. p. 451; Wied. Ann. 10. p. 348. 1880.

3) Vgl. Quincke, Pogg. Ann. 153. p. 161. 1874.

Eine Hauptschwierigkeit lag in der Herstellung gleicher Electroden. Zu meinen ersten Versuchen verwendete ich Kohlenstäbe von Carré in Paris, die durch Kochen in destillirtem Wasser leicht so gleichmässig gemacht werden konnten, dass sie, mit Wasser in Berührung gebracht, keinen Potentialunterschied lieferten. Als ich jedoch später eine neue Sendung bezog, machte ich die Wahrnehmung, dass ich es mit anderem Material zu thun habe. Ich versuchte es hierauf mit Platinblechen, die in Salpetersäure, dann in Wasser ausgekocht und schliesslich ausgeglüht wurden¹⁾, in den seltensten Fällen aber eine Gleichmässigkeit erlangten, wie ich sie für meine Versuche nöthig hatte. Gleich schlimme Erfahrungen machte ich mit Kupferblechen.²⁾ Dagegen lieferten chemisch reine Silberbleche und Kupferdrähte (2,3 mm im Durchmesser) ein ziemlich leicht zu bearbeitendes Material, und es war mir infolge dessen ermöglicht, eine Reihe von Versuchen sehr rasch hintereinander anzustellen. Die beiden letztgenannten Metalle wurden mit feinstem Smirgelpapier blank gerieben und darnach mit Alkohol oder Aether und endlich mit destillirtem Wasser so lange abgewaschen, bis die Prüfung in Wasser keinen Unterschied mehr zeigte. Hin und wieder verwendete ich auch chemisch reines Stangen-zink, das zu jeder Messung frisch amalga-mirt wurde.

Die Flüssigkeiten waren getrennt in 6 cm hohen und 4,5 cm weiten Gläsern. Dieselben konnten durch Heber miteinander verbunden werden, die an den Enden mit Pergamentpapier geschlossen und bei allen Versuchen mit der specifisch leichteren Flüssigkeit gefüllt waren.

Ich betone ausdrücklich, dass für jede wiederholt angestellte Messung sowohl die zu prüfenden Flüssigkeiten wie die Heber, als auch die Electroden erneuert wurden.

Vor und nach jeder Beobachtungsreihe wurde der Nadel-ausschlag für ein Daniell'sches Element ermittelt. Dabei

1) Beetz, Sitzungsberichte der k. b. Acad. der Wissenschaften. 1880. p. 451.

2) Vgl. Wüllner, Pogg. Ann. 106. p. 462. 1859.

war das Kupfer zur Erde abgeleitet, der Zinkpol mit dem Electrometer in Verbindung. Die Richtung, in der bei dieser Anordnung die Nadel abgelenkt wurde, sei für sämtliche Messungen als positiv genommen. Der Heber, in diesem Falle mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, tauchte nur so lange in die beiden getrennt stehenden Gläser, bis drei oder fünf Umkehrpunkte des Fadenkreuzes auf der Scala abgelesen waren; aus diesen wurde dann die Ruhelage der Nadel abgeleitet, — ein Verfahren, wie es fast ausschliesslich zur Anwendung kam.

Ich gebe die Resultate meiner Beobachtungen in Tabellen und will nur zur Erläuterung derselben etliche Versuche herausgreifen.

A) L_1 , L_2 , L_3 sind drei Lösungen von Chlornatrium, und zwar enthält:

L_1	25,02	Gewichtsth. NaCl in 100 Gewichtsth. Wasser,
L_2	5,09	" " " " " "
L_3	0,82	" " " " " "

Die Beobachtung zeigte:

$$\begin{aligned} \text{Ag} | L_1 + L_1 | L_3 + L_3 | \text{Ag} &= a = 12,0, \quad (D = 100) \\ \text{Ag} | L_2 + L_2 | L_3 + L_3 | \text{Ag} &= b = 4,0, \\ \text{Ag} | L_1 + L_1 | L_2 + L_2 | \text{Ag} &= c = 7,9. \end{aligned}$$

Es ist somit $a - b$ (8,0) sehr nahe der beobachteten Grösse c (7,9), d. h.:

$$(I) \quad L_1 | L_3 + L_3 | L_2 = L_1 | L_2.$$

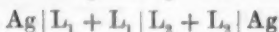
B) L_1 ist eine gesättigte Chlornatriumlösung, L_2 enthält 0,45 Gewichtsth. NaCl in 100 Theilen Wasser (W). Aus der Beobachtungsreihe:

$$\begin{aligned} \text{Ag} | L_1 + L_1 | W + W | \text{Ag} &= a_1 = 29,8 \\ \text{Ag} | L_2 + L_2 | W + W | \text{Ag} &= a_2 = 13,8 \\ \text{Ag} | L_1 + L_1 | L_2 + L_2 | \text{Ag} &= c = 15,6 \end{aligned}$$

ergibt sich, dass die berechnete Zahl $a_1 - a_2 = 16,0$ nahe übereinstimmt mit der direct gefundenen Grösse $c = 15,6$, d. h. dass die Beziehung stattfindet:

$$(II) \quad L_1 | W + W | L_2 = L_1 | L_2.$$

Es darf daher die Spannungsdifferenz:



sich nicht ändern, wenn man die Lösungen L_1 und L_2 durch ein Wasserrohr verbindet, — ein Schluss, von dessen Richtigkeit man sich hier und in analogen Fällen zur Genüge überzeugete.

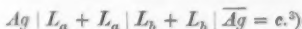
Tabellen zu A) und B).

Chlornatrium.

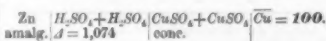
Tabelle I.
Specifische Gewichte.¹⁾

Anzahl der Gewichtsth. NaCl in 100 Gewichtsth. H ₂ O	Spec. Gew. der Lösungen für t°	t
0,105	1,002	17,3
0,45	—	—
0,50	—	—
0,82	1,004	24,3
2,14	1,011	18,8
5,07	1,030	18,8
5,09	1,033	24,3
10,02	1,064	18,6
10,07	1,064	24,3
15,39	1,098	18,7
19,95	1,122	24,3
25,02	1,148	18,9
30,00	1,172	18,2
conc. (36,0) ²⁾	—	—

Tabelle II.



$\overline{\text{Ag}}$ = zur Erde abgeleitet.



Anzahl der Gewichtsth. NaCl in 100 Gewichtsth. H ₂ O		c		
L_a	L_b	beob.	berechnet als	
			a-b	a ₁ -a ₂
conc.	0,45	—	—	16,0
conc.	0,50	15,6	—	—
30,0	0,50	—	—	14,2
19,95	0,50	—	—	11,7
15,39	0,50	—	—	9,2
10,02	0,50	—	—	7,0
5,07	0,50	—	—	4,1

1) Vgl. Gerlach, Salzlösungen; Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie. **8**. p. 249. 1869. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**. p. 1. 1879.

2) Berechnet nach der Formel $k = 35,15 + 0,0477 t$; Wislicenus, anorg. Chemie, p. 124. 1877.

3) Nimmt man $L_b = 0,5$ und die Verhältnisszahlen $L_a = 2,14; 5,07; \dots 36$ als Abscissen, die entsprechenden Spannungen $c = 1,4; 4,1; \dots 15,6$ als Ordinaten eines rechtwinkligen Coordinatensystems, so erhält man die in Tafel V Fig. 10 gezeichnete Curve.

Die der ursprünglichen X-Axe parallelen Axen beziehen sich auf:

$$L_b = 0,82; 10,07; 15,39.$$

Da nun die auf diese secundären Axen bezogenen Ordinatenwerthe sich als Punkte der gezeichneten Curve anschliessen, dürfte damit die Gültigkeit des Spannungsgesetzes für die verschiedenen Chlornatriumlösungen deutlich veranschaulicht sein. — Ähnliche Curven erhält man auch für die übrigen Chloride.

Anzahl der Gewichtsth. NaCl in 100 Gewichtsth. H ₂ O		c		
L _a	L _b	beob.	berechnet als	
			a-b	a ₁ -a ₂
2,14	0,50	—	—	1,4
25,02	0,82	12,0	—	—
10,07	0,82	6,7	—	—
5,09	0,82	4,0	—	—
25,02	5,09	7,9	8,0	—
10,07	5,09	2,5	2,7	—
25,02	10,07	5,5	5,3; 5,4	—
conc.	15,39	5,6	—	5,7

Tabelle III.

$$Cu | L_a + L_a | L_b + L_b | \overline{Cu} = c.$$

Anzahl der Gewichtsth. NaCl in 100 Gewichtsth. H ₂ O		c		
L _a	L _b	berechnet als		
		a-b	a ₁ -a ₂	
conc.	0,45	16,4	—	—
conc.	0,50	16,3	15,9	—
30,0	0,50	14,6	14,2	—
19,95	0,50	—	11,6	—
15,39	0,50	—	8,7	—
2,14	0,50	—	1,4	—

Chlorkalium.

Tabelle I.

Specifische Gewichte.

Anzahl der Gewichtsth. KCl in 100 Gewichtsth. H ₂ O	Spec. Gew. der Lösungen	t
0,10	1,000	19,7
0,50	1,002	19,3
0,56	1,002	17,3
0,696	1,003	20,1
1,01	1,005	19,7
2,02	1,012	18,6
4,88	1,028	20,1
4,96	1,030	18,5
10,06	1,056	20,1
10,27	1,059	18,8

1) Berechnet aus der Gleichung: $k = 29,23 + 0,2738 t$. Wislicenus anorg. Chemie p. 124. 1877.

Anzahl der Gewichtsth. KCl in 100 Gewichtsth. H ₂ O	Spec. Gew. der Lösungen	t
19,97	1,108	19,5
24,98	1,132	23,5
25,00	1,133	20,1
29,99	1,156	23,5
conc. (34,2) ¹⁾	1,177	18,2

Tabelle II.

$$Ag | L_a + L_a | L_b + L_b | \overline{Ag} = c.$$

Anzahl der Gewichtsth. KCl in 100 Gewichtsth. H ₂ O		c		
L _a	L	beob.	berechnet als	
			a-b	a ₁ -a ₂
25,00	0,70	12,9	—	—
10,06	0,70	6,7	—	—
4,88	0,70	4,7	—	—
25,00	4,88	7,6	8,2	—
10,06	4,88	2,5	2,0	—
25,00	10,06	6,5	6,2	—
conc.	0,10	20,3	—	20,1
30,00	0,10	18,4	—	18,8
24,98	0,10	16,4	—	—
19,97	0,10	—	—	13,7
10,27	0,10	10,4	—	12,2
9,83	0,10	—	—	12,1
4,96	0,10	6,8	—	7,0
2,02	0,10	—	—	4,8
1,01	0,10	—	—	2,1
0,50	0,10	—	—	1,1
conc.	0,50	18,9	—	19,0
30,00	4,96	11,3	11,6	—

Tabelle III.

$$Cu | L_a + L_a | L_b + L_b | \overline{Cu} = c.$$

Anzahl d. Gewichtsth. KCl in 100 Gewichtsth. H ₂ O		c		
L _a	L _b	beob.	ber. als	
			a ₁ -a ₂	
conc.	0,56	17,4	—	—
conc.	0,56	17,0	—	—
conc.	1,01	—	—	14,9
24,98	1,01	—	—	13,2
9,83	1,01	—	—	7,4

Chlorammonium.

Tabelle I.

Specifische Gewichte.

Anzahl der Gewichtsth. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ in 100 Gewichtsth. H_2O	Spec. Gew.	t
0,106	1,001	17,2
0,79	1,002	19,1
2,02	1,005	17,4
5,05	1,013	19,1
10,05	1,026	19,1
10,12	1,028	17,4
20 (circa)	1,047	17,3
25,01	1,056	19,1

Tabelle II.

 $Ag | L_a + L_a | L_b + L_b | \overline{Ag} = c.$

Anzahl der Gewichtsth. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ in 100 Gewichtsth. H_2O		c			
L_a	L_b	beob.	berechnet als		
			a-b	$a_1 - a_2$	
25,01	0,79	17,1	—	17,4	
20(ca.)	0,79	—	—	16,3	
10,05	0,79	11,4	—	11,6	
5,05	0,79	7,2	—	7,2	
2,02	0,79	—	—	3,8	
25,01	10,05	5,5	5,7	—	

Chlornickel.

 $(\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}).$

Tabelle I.

Specifische Gewichte.

Anzahl der Gewichtsth. NiCl_2 in 100 Gewichtsth. H_2O	Spec. Gew. der Lösungen	t
0,66	1,003	14,7
1,06	1,006	14,6
2,22	1,012	14,8
4,93	1,024	15,2
10,02	1,047	15,1
20,14	1,090	14,8
85,30	1,276	15,2
100,0	1,303 ¹⁾	14,8

Tabelle II.

 $\text{Cu} | L_a + L_a | L_b + L_b | \overline{\text{Cu}} = c.$

Anzahl der Gewichtsth. NiCl_2 in 100 Gewichtsth. H_2O		c			
L_a	L_b	beob.	berechnet als		
			a-b	$a_1 - a_2$	
100,0	0,66	8,8	—	—	
85,30	0,66	8,7	—	—	
20,14	0,66	5,7	—	—	
4,93	0,66	3,9	—	—	
2,22	0,66	3,2	—	—	
1,06	0,66	0,4	—	—	
85,30	1,06	—	8,3	—	8,8
20,14	1,06	—	5,3	—	—
10,02	1,06	—	—	—	4,3

C) Mit L und M bezeichne ich irgend zwei Lösungen von Chloriden verschiedener Metalle aus der Reihe $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, KCl , NaCl , NiCl_2 ; es sei z. B.:

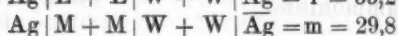
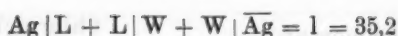
L die concentrirte Lösung von $(\text{NH}_4)\text{Cl}$,

M " " " " NaCl ,

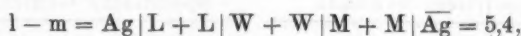
W destillirtes Wasser.

Aus den beiden Beobachtungen:

1) Eine quantitative Bestimmung ergab in 2 ccm der Lösung 0,41 g NiO . Diesem entsprechen 0,711 g wasserfreies Nickelchlorür (NiCl_2) oder 1,301 g wasserhaltiges Chlorür ($\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$).



ergibt sich durch Subtraction:

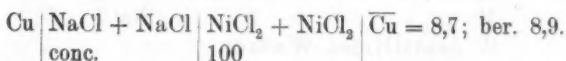
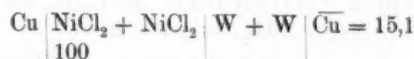
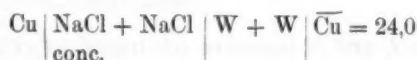
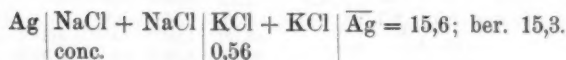
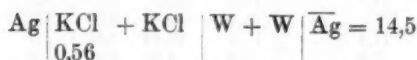
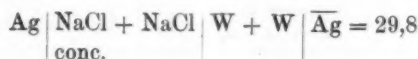
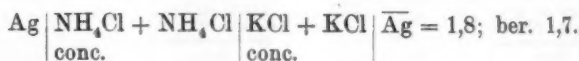
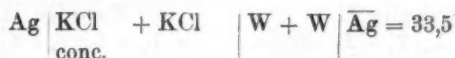
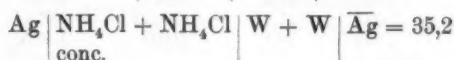
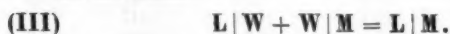


eine Grösse, die der beobachteten Zahl:



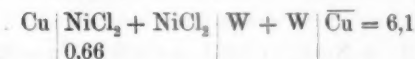
nahe kommt.

Es ist daher:

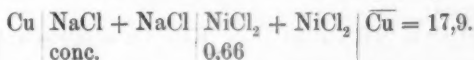


D) Um nun endlich noch zu zeigen, wie sich je drei Lösungen der Chloride L, M, N gegenseitig verhalten, wurde zwischen zwei Lösungen L, M irgend eine Lösung des dritten Chlorids eingeschaltet.

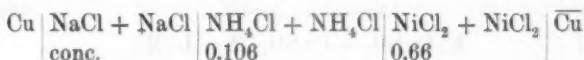
Es war:



Hieraus berechnet sich nach Gleichung (III):



Wurde nun zur Verbindung der beiden genannten Lösungen ein Heber, gefüllt mit NH_4Cl (0,106) angewendet, so erhielt man für die Combination:

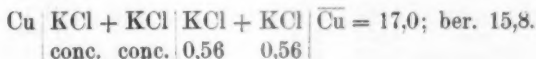
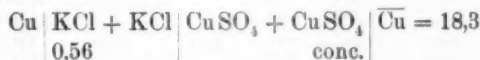
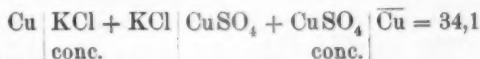


die Potentialdifferenz 18,2.

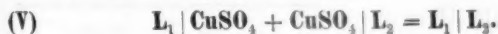
Es ist also sehr nahe:



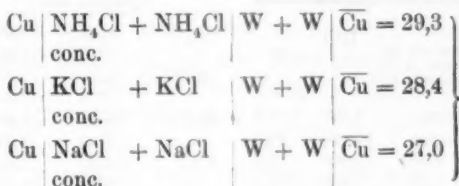
E) Die Chloride in Berührung mit CuSO_4 .



Daher annähernd:



Ferner:



Cu	NH ₄ Cl + NH ₄ Cl	CuSO ₄ + CuSO ₄	$\overline{\text{Cu}} = 35,2$
	conc.	conc.	
Cu	KCl + KCl	CuSO ₄ + CuSO ₄	$\overline{\text{Cu}} = 34,1$
	conc.	conc.	
Cu	NaCl + NaCl	CuSO ₄ + CuSO ₄	$\overline{\text{Cu}} = 32,9$
	conc.	conc.	

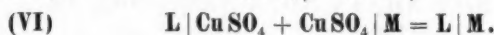
Hieraus:

$$\begin{aligned} & \text{Cu} | \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} | \text{KCl} + \text{KCl} | \overline{\text{Cu}} = 0,9 = a; \quad \text{und} \\ & \text{Cu} | \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} | \text{NaCl} + \text{NaCl} | \overline{\text{Cu}} = 2,3 = b; \\ & \text{Cu} | \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{KCl} + \text{KCl} | \overline{\text{Cu}} = 1,1 = a'; \\ & \text{Cu} | \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{NaCl} + \text{NaCl} | \overline{\text{Cu}} = 2,3 = b'. \end{aligned}$$

d. h.

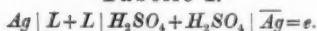
$$a = a'; \quad b = b',$$

oder:



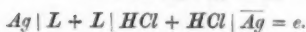
F) Die Chloride in Berührung mit Säuren.

Tabelle I.



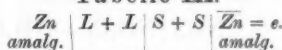
L		H ₂ SO ₄ Δ	e
Salz	Anzahl der Gewichtstheile des Salzes in 100 Gewichtsth. H ₂ O		
(NH ₄)Cl	conc.	1,067	29,4
	0,79	1,067	3,6
KCl	conc.	1,074	29,7
	conc.	1,067	28,9
	30,0	1,067	25,4
	0,5	1,067	1,4
NaCl	conc.	1,074	29,6
	d. Conc. nahe	1,067	28,9
	0,82	1,067	0,0

Tabelle II.



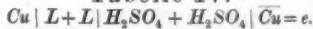
L		HCl Δ	e
Salz	Anzahl der Gewichtstheile in 100 Gewichtsth. H ₂ O		
NH ₄ Cl	conc.	1,008	15,7
KCl	conc.	1,008	13,5
	0,56	1,008	- 9,5
NaCl	0,45	1,008	- 10,0

Tabelle III.



L		Säure	e
Salz	Anzahl der Gewichtstheile in 100 Gewichtsth. H ₂ O		
KCl	24,98	H ₂ SO ₄	0,9
	0,70	(1,067) H ₂ SO ₄ (1,067)	- 15,0
KCl	30,00	HCl	0,8
	0,50	(1,008) HCl (1,008)	- 17,5

Tabelle IV.



L		H ₂ SO ₄ Δ	e
Salz	Anzahl der Gewichtstheile in 100 Gewichtsth. H ₂ O		
NH ₄ Cl	conc.	1,074	28,4
	0,11	1,074	- 0,4
KCl	conc.	1,074	28,5
	0,56	1,074	3,2
NaCl	conc.	1,074	28,7
	0,11	1,074	0,0
NiCl ₂	100,00	1,074	21,0
	0,66	1,074	0,0

Tabelle V.

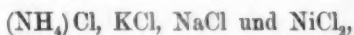
$$Cu | L + L | HCl + HCl | Cu = e.$$

Salz	L	HCl Δ	e
	Anzahl der Gewichtsth. in 100 Gewichtsth. H_2O		
NH_4Cl	conc.	1,008	13,0
KCl	conc.	1,008	12,0
	0,56	1,008	— 9,6
NaCl	conc.	1,008	13,4
	0,45	1,008	— 8,9
$NiCl_2$	100,00	1,008	3,6
	0,66	1,008	— 13,8

Resultate.

Die unter A) bis F) angeführten Versuche liefern folgende Sätze:

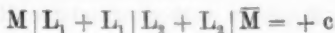
1. Die wässerigen Lösungen der Chloride:



seien es verschiedenprocentige Lösungen eines Chlorids oder irgend welche Verdünnungen von Salzen verschiedener Metalle, befolgen sehr nahe das Volta'sche Spannungsgesetz.¹⁾

2. Dasselbe gilt auch für die Chloride in Berührung mit destillirtem Wasser oder einer wässerigen Lösung von Kupfervitriol.

3. Dem Potentialunterschiede:



entspricht ein Strom in der Richtung von L_1 zu L_2 .

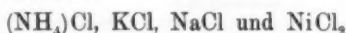
a) Sind nun L_1 und L_2 Lösungen eines Chlorids, L_2 die specifisch leichtere, so geht der Strom im Innern der Combination in der Richtung von der specifisch schwereren zur specifisch leichteren Salzlösung.

1) Vgl. L. Schmidt, Pogg. Ann. **100**. p. 106. 1860.

b) Substituirt man für L_2 destillirtes Wasser oder eine CuSO_4 -Lösung, so erhält man einen Strom in der Richtung vom Chlorid zum Wasser, resp. CuSO_4 .

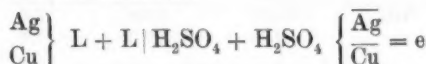
c) Die Richtung des Stromes ist für die Electroden Silber, Kupfer oder Zink die nämliche.

4. Die Chloride:



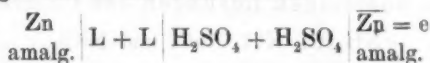
in Berührung mit verdünnten Säuren (H_2SO_4 , HCl) befolgen das Volta'sche Spannungsgesetz nicht.

5. In der Combination:



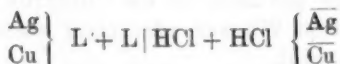
geht der Strom vom Chlorid zur Schwefelsäure; e ist am grössten, wenn L concentrirt, und kommt der Null nahe, wenn die Lösung verdünnt ist.

Dagegen hat in der Combination:



der Strom die Richtung von der Säure zum Chloride; und während e für $L = \text{conc.}$ sehr klein ist, wächst e mit Verdünnung der Lösung.

6. Das Element:



liefert einen Strom in der Richtung von L zu HCl , wenn L conc., einen Strom in entgegengesetzter Richtung, wenn L verdünnt ist.

G) Wenn man zwei Flüssigkeiten F_1 und F_2 einmal mit dem Metalle M_1 , ein zweites mal mit dem Metalle M_2 in Berührung bringt und hierbei die electromotorischen Kräfte a_1 und a_2 erhält, d. i.:

$$M_1 | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M_1 = a_1$$

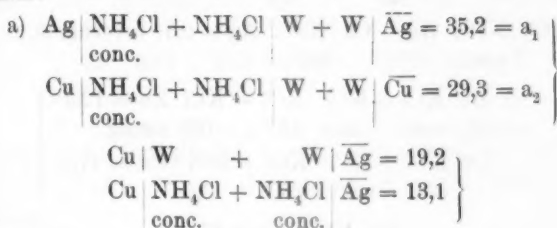
$$M_2 | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M_2 = a_2,$$

so liefert die Differenz $a_1 - a_2$ das Maass für die Differenz der Potentialunterschiede:

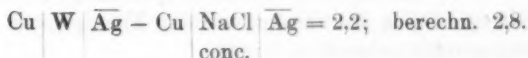
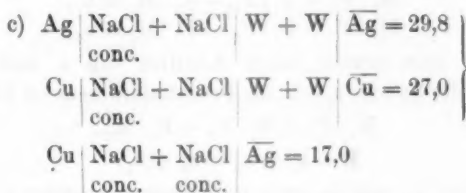
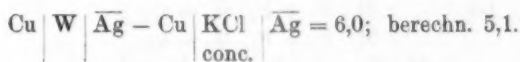
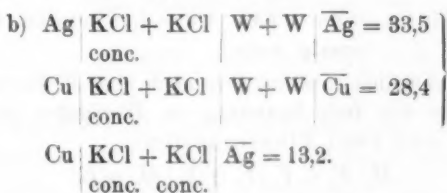
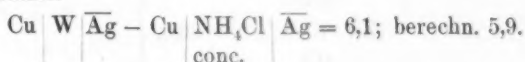
$$\{M_2|F_2 + F_2|M_1\} - \{M_2|F_1 + F_1|M_1\}.$$

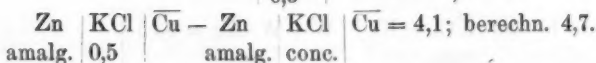
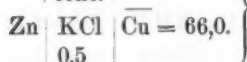
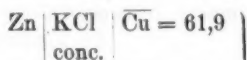
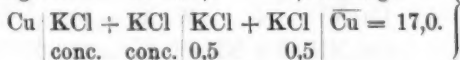
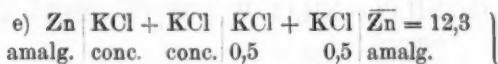
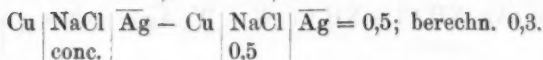
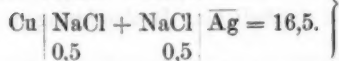
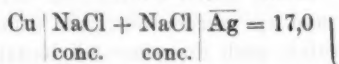
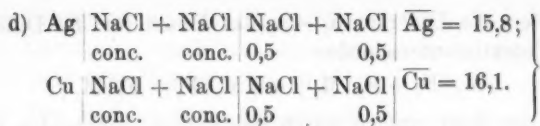
Dies folgt einfach durch Subtraction der beiden Gleichungen für a_1 und a_2 , wurde aber, um früher gewonnene Resultate zu prüfen, auch experimentell bestätigt.

Die hierauf bezüglichen Beobachtungen sind die folgenden:



Somit:





H) Schliesslich erwähne ich noch eine Reihe von Versuchen über die freie Spannung in Elementen aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten:

$$M_1 | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M_2 = E.$$

$$1. \text{ Ist: } \begin{array}{l} M_1 | F_1 + F_1 | M_2 = a_1, \\ M_1 | F_2 + F_2 | M_2 = a_2; \end{array}$$

$$\text{ferner: } \begin{array}{l} M_1 | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M_1 = b_1, \\ M_2 | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M_2 = b_2, \end{array}$$

so erhält man sowohl durch Addition von a_1 und b_2 , als auch aus der Summe $a_2 + b_1$ die Potentialdifferenz im Elemente:

$$M_1 | F_1 + F_1 | F_2 + F_2 | M_2.$$

$$(I) \quad E = a_1 + b_2 = a_2 + b_1.$$

2. Sind L_1 und L_2 zwei verschiedenprocentige Lösungen eines Salzes, die in Berührung mit der Flüssigkeit F dem Spannungsgesetze gehorchen, ferner:

$$M_1 | L_1 + L_1 | F + F | M_2 = E_1,$$

$$M_1 | L_2 + L_2 | F + F | M_2 = E_2;$$

so ist der Unterschied:

$$(II) \quad E_1 - E_2 = M_1 | L_1 + L_1 | L_2 + L_2 | M_1.$$

Um diese beiden Sätze experimentell zu bestätigen, beginne ich mit dem Elemente:



welches zwei Flüssigkeiten enthält, die dem Spannungsgesetze folgen.

$$a) \quad Zn | KCl + KCl | CuSO_4 + CuSO_4 | Cu = E.$$

amalg.

Vorbemerkungen:

Die Chlorkaliumlösung L_1 war concentrirt, L_2 enthielt 0,56 Gewichtsth. in 100 Gewichtsth. Wasser. $CuSO_4$ war gesättigt.

Zimmertemperatur: 16,6—16,9°; Temperatur der Lösungen: 15,3°—15,5°.

1. $Zn | KCl | Cu.$

$$Zn | KCl \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} | \overline{Cu} = 61,9 = a_1$$

$$Zn | KCl \begin{array}{c} 0,56 \end{array} | \overline{Cu} = 66,0 = a'_1.$$

2. $Cu | KCl + KCl | CuSO_4 + CuSO_4 | Cu.$

$$Cu | KCl \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} + KCl \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} | CuSO_4 \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} + CuSO_4 \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} | \overline{Cu} = 34,0 = b_1$$

$$Cu | KCl \begin{array}{c} 0,56 \end{array} + KCl \begin{array}{c} 0,56 \end{array} | CuSO_4 \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} + CuSO_4 \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} | \overline{Cu} = 18,3 = b'_1.$$

3. $Zn | KCl + KCl | CuSO_4 + CuSO_4 | Cu.$

$$Zn | KCl \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} + KCl \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} | CuSO_4 \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} + CuSO_4 \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} | \overline{Cu} = E_1 = 96,1; \text{ ber. } 95,9$$

$$Zn | KCl \begin{array}{c} 0,56 \end{array} + KCl \begin{array}{c} 0,56 \end{array} | CuSO_4 \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} + CuSO_4 \begin{array}{c} \text{conc.} \end{array} | \overline{Cu} = E_2 = 84,7; \text{ ber. } 84,3.$$

Daher:

$$E_1 = a_1 + b_1$$

$$E_2 = a'_1 + b'_1 \text{ und}$$

$$E_1 - E_2 = 11,4 = Zn | KCl + KCl | KCl + KCl | \overline{Zn} (= 12,0).$$

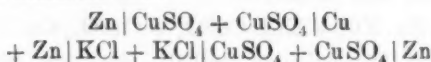
conc. conc. 0,56 0,56

Es nimmt also die electromotorische Kraft des Elements:

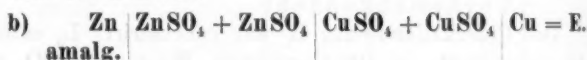


mit Verdünnung der Chlorkaliumlösung ab.¹⁾

Ueber die zweite Art der Zusammensetzung des genannten Elements aus:



konnten keine Versuche angestellt werden, da sich Zink beim Einsenken in Kupfervitriollösung sofort mit metallischem Kupfer beschlägt, die Lösung also in der Nähe des Zinks sich sehr rasch ändert.



Vorbemerkungen:

$L_1 = \text{ZnSO}_4$ concentrirt; $\Delta = 1,463$; $t = 17,2$.

$L_2 = 0,62$ Gewichtsth. Zinkvitriol ($\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) in 100 Gewichtsth. Wasser; $\Delta = 1,005$; $t = 16,7^\circ$.

$F = \text{CuSO}_4$ concentrirt; $\Delta = 1,186$; $t = 17,2^\circ$.

Temperatur der Lösungen: $15,3$ — $17,3^\circ$.

1. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{Cu}$.

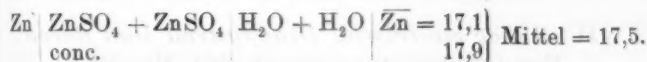
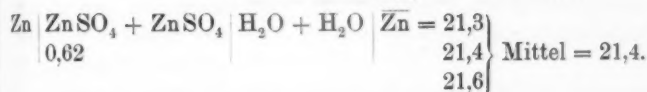
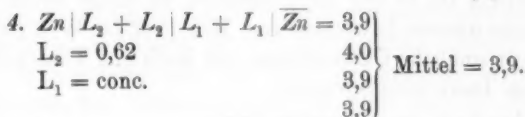
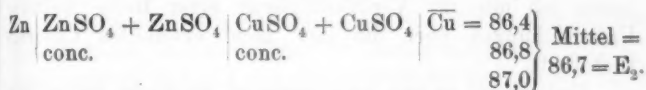
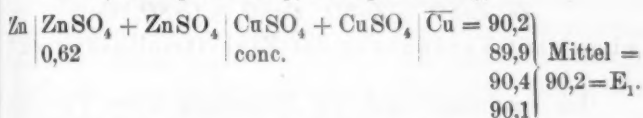
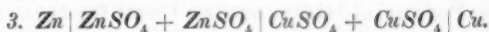
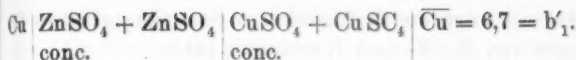
$$\begin{array}{l} \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \overline{\text{Cu}} = 82,6 \\ \quad \quad \quad 0,62 \quad \quad \quad 82,9 \\ \quad \quad \quad \quad \quad 81,9 \\ \quad \quad \quad \quad \quad 82,2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad 82,2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \overline{\text{Cu}} = 82,6 \\ \quad \quad \quad 0,62 \quad \quad \quad 82,9 \\ \quad \quad \quad \quad \quad 81,9 \\ \quad \quad \quad \quad \quad 82,2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad 82,2 \end{array}} \right\} \text{Mittel} = 82,4 = a_1.$$

$$\begin{array}{l} \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \overline{\text{Cu}} = 80,5 \\ \quad \quad \quad \text{conc.} \quad \quad \quad 80,4 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \overline{\text{Cu}} = 80,5 \\ \quad \quad \quad \text{conc.} \quad \quad \quad 80,4 \end{array}} \right\} \text{Mittel} = 80,5 = a'_1.$$

2. $\text{Cu} | \text{ZnSO}_4 + \text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$.

$$\begin{array}{l} \text{Cu} | \text{ZnSO}_4 + \text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \overline{\text{Cu}} = 7,6 \\ \quad \quad \quad 0,62 \quad \quad \quad \text{conc.} \quad \quad \quad 7,4 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 7,7 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 7,6 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 7,9 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Cu} | \text{ZnSO}_4 + \text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \overline{\text{Cu}} = 7,6 \\ \quad \quad \quad 0,62 \quad \quad \quad \text{conc.} \quad \quad \quad 7,4 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 7,7 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 7,6 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 7,9 \end{array}} \right\} \text{Mittel} = 7,6 = b_1.$$

1) G. Baumgartner, Carl's Repert. 15. p. 105—113. 1879. Beibl. 3. p. 637.



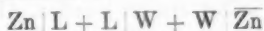
Folgerungen:

1. Das Spannungsgesetz gilt für verschiedene Lösungen von Zinkvitriol in Berührung mit Wasser.

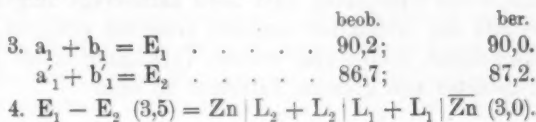
2. In der Combination:



geht der Strom von der verdünnten zur concentrirten Lösung¹⁾, in der Combination:



vom Zinkvitriol zum Wasser.



1) A. Eccher, N. Cim. (3) 5. p. 5—34. 1879. Beibl. 3. p. 517.
1879. — J. Moser, Wied. Ann. 3. p. 216. 1878. Beibl. 3. p. 637.

Hieraus folgt die Gültigkeit des Spannungsgesetzes für Lösungen von Zink- und Kupfersulfat.¹⁾

5. Die Potentialdifferenz der Combination:



nimmt mit Verdünnung der Zinkvitriollösung zu.²⁾

Ich beschränke mich auf Mittheilung dieser Versuche, indem ich mir die Veröffentlichung einer Reihe weiterer Untersuchungen über die hier nicht erwähnten Chloride vorbehalte.

Endlich sei es mir noch gestattet, an dieser Stelle dem Vorstande unseres Laboratoriums, Hrn. Prof. Dr. W. v. Beetz, für die freundliche Unterstützung mit Rath und That meinen innigsten Dank auszusprechen.

München, im December 1880.

VII. *Ueber electricische Ringfiguren und deren Formveränderung durch den Magnet;*
von Edmund Reitlinger u. Friedrich Wächter.

(Aus dem 82. Bd. der Sitzungsber. der Acad. d. Wiss. II. Abth., Juni-Heft, Jahrg. 1880; im Auszuge mitgetheilt von den Herren Verfassern.)

Das verschiedenartige Verhalten des bei der electricischen Entladung auftretenden Büschel- und Glimmlichtes gegenüber dem Magnete ist bisher nur durch directe Beobachtung der Lichterscheinung selbst studirt worden. Bei der Wichtigkeit dieses Gegenstandes für die Theorie der Electricität und in Anbetracht des Umstandes, dass noch keineswegs aufgeklärt ist, weshalb das Glimmlicht anderen Gesetzen gehorcht, als das Büschellicht, schien eine weitere Verfolgung dieses Forschungsgebietes von grossem Interesse zu sein.

1) Wild, Pogg. Ann. **103**. p. 353. 1858.

2) Svanberg, Pogg. Ann. **73**. p. 290. 1848. — Streintz, Wien Ber. **77**. 21. März 1878. Sep.-Abz. p. 3. Beibl. **2**. p. 426.

Unsere Absicht ging zunächst darauf hin, die Einwirkung des Magnets auf die electriche Gasentladung in einer dauernden Fixirung vor sich zu haben.

Am nächsten lag es, in dieser Richtung die Einwirkung des Magnets auf Lichtenberg'sche Figuren zu untersuchen, denn bei diesen waren die positiven und negativen Bestandtheile der electriche Entladung durch das Villarsy'sche Gemenge sehr leicht zu erkennen.

Einige zu diesem Zwecke angestellte Vorversuche ergaben jedoch selbst bei Anwendung sehr starker magnetischer Kräfte keine unzweideutige Formveränderung der Lichtenberg'schen Figuren, und bisher konnte nicht eruiert werden, ob eine solche überhaupt und unter welchen Bedingungen entstehe.

Man musste daher trachten, sich ein anderes Mittel zur Fixirung der Einwirkung des Magnets auf die electriche Entladung zu verschaffen. Ein solches konnten möglicherweise die zuerst von Priestley¹⁾ beobachteten electriche Ringfiguren sein.

Dieselben werden bekanntlich dadurch gebildet, dass ein electriche Funke von einer feinen Metallspitze auf eine polirte Metallfläche überschlägt. Es entstehen dann auf der Platte im allgemeinen kreisförmige Farbenringe. Bei entsprechender Anordnung des Experimentes, insbesondere bei Anwendung des Inductionsfunken, sind diese Figuren verschieden, je nachdem die Platte positiv oder negativ electriche ist.

Unter Einwirkung des Magnets erzeugt, erfahren dieselben in der That eine Veränderung ihrer Form, wie dies in einem nachfolgenden Abschnitte näher beschrieben werden wird.

Es zeigte sich jedoch in der Auslegung dieser Figuren eine andere Schwierigkeit. Während nämlich, wie schon erwähnt, bei den Lichtenberg'schen Figuren durch die rothen und gelben Mennige- und Schwefeltheilchen die Spuren der negativen und positiven Entladung sich deutlich unter-

1) Priestley, The History and present state of Electricity. London 1767. p. 659. Phil. Trans. f. 1768, abridged 12. p. 510.

scheiden lassen, war man Aehnliches bei den Ringfiguren nicht im Stande. Zwar erweiterten die Untersuchungen von Nobili¹⁾, Matteucci²⁾, Grove³⁾, Riess⁴⁾, Peterin⁵⁾, das Formgebiet der Ringfiguren wesentlich über die Grenzen der ursprünglichen Priestley'schen Wahrnehmungen hinaus, sie vermochten jedoch weder die Entstehungsursachen der mannichfaltigen, zuweilen complicirten Figuren, und noch viel weniger den Antheil der positiven und negativen Entladung an der Bildung ihrer Bestandtheile festzustellen.

Es ergab sich daher zunächst als unsere Aufgabe, womöglich die Bildungsgesetze und Artunterschiede der electrischen Ringfiguren zu erforschen.

Durch eingehendes und sorgfältiges Studium dieses Gegenstandes sind wir nun in der That zu einer näheren Einsicht über die Entstehung derselben gelangt, und werden wir unsere diesbezüglichen Versuche jenen über die Formveränderung der Ringfiguren voranschicken.

1. Bildungsgesetze und Artunterschiede der Ringfiguren.

Die von uns zum Zwecke des Studiums der electrischen Ringfiguren angestellten und mannichfach variirten Versuche einzeln zu beschreiben, würde, der grossen Zahl derselben wegen, einerseits zu umständlich, dann aber auch zu wenig übersichtlich sein. Es sei nur im allgemeinen bemerkt, dass die Ausbildung, Grösse und Structur derselben von folgenden Umständen abhängig ist: 1) von der Zahl der die Figur bildenden Funken, resp. von der Zeit der Einwirkung bei gleichmässiger Unterbrechung des Inductoriums; 2) von der Intensität der überschlagenden Funken; 3) von der gegenseitigen Entfernung von Spitze und Platte; 4) von dem Materiale der Platte; 5) von dem Materiale der Spitze; 6) von der Natur des Gases, in welchem die Entladung stattfindet; 7) von der Dichte des Gases; 8) von der Art des den elec-

1) Nobili, *Memoire ed osservazioni*. Firenze 1. p. 50. 1834.

2) Matteucci, *Compt. rend.* 16. p. 850. 1843.

3) Grove, *Phil. Trans. f.* 1852. p. 87.

4) Riess, *Abhandl. der Berl. Acad. der Wissenschaften*. p. 1. 1861.

5) Peterin, *Wien. Ber.* 62. II. Abth. p. 679. 1870.

trischen
electrisir
ductions

Die
Bedingu
zusamm
Resultat
Versuch

Un
Ringfigu
sammen

a)
Grösse

teten „
b)

Riess
neten ?

c)
Figur.

d)
densa

scheinl
„circle

E
behand

a)
in frei

Zeit z
platte

Pol d
messe

durch
einem

folgt
schlie

8 und

krosk

Ann

trischen Funken liefernden Apparates, nämlich ob Reibungs-electrisirmaschine, Leidenerflasche, Influenzmaschine oder Inductionsapparat.

Die sämmtlichen von uns unter diesen verschiedenen Bedingungen beobachteten Erscheinungen lassen sich klar zusammenfassen, wenn wir von den schliesslich gewonnenen Resultaten ausgehend, eine summarische Uebersicht unserer Versuchsergebnisse vorlegen.

Unserer Erfahrung gemäss setzen sich die electricen Ringfiguren aus den nachbenannten vier Formelementen zusammen:

- a) Die centrale Aufreissungsscheibe, in ihrer Grösse nahezu übereinstimmend mit der von Riess beobachteten „dunklen Scheibe.“
- b) Die farbigen Oxydringe, identisch mit den von Riess als „blanker Ringgürtel“ und „matter Saum“ bezeichneten Theilen.
- c) Die metallisch blanke Scheibe der negativen Figur.

- d) Die von dem Metalle der Spitze herrührenden Condensations- und Aufstreuungsringe; letztere wahrscheinlich identisch mit dem von Priestley beschriebenen „circle of black dust.“

Es sollen diese vier Formelemente nun der Reihe nach behandelt werden.

a) Die centrale Aufreissungsscheibe. Lässt man in freier Luft den Funken eines Inductionsapparates längere Zeit zwischen einer Metallspitze und einer polirten Metallplatte überschlagen, so entsteht, wenn die Platte als positiver Pol diente, auf derselben eine kreisförmige Figur im Durchmesser von etwa 5 bis 15 mm. Das Centrum derselben wird durch ein grauschwarzes Scheibchen gebildet, welches von einem schmalen, lichter gefärbten Ringe umgeben ist; hierauf folgt ein breiter, gewöhnlich stahlblau gefärbter Ring und schliesslich ein matter, verwaschener Saum (Taf. VI Fig. 4, 8 und 9).

Betrachtet man die centrale Scheibe mittelst des Mikroskops, so zeigt sich, dass die Oberfläche der Metallplatte

an dieser Stelle vielfach aufgerissen und sehr stark oxydirt ist; auch liegen einzelne Partikel oxydirten Metalles daselbst und sind, je nach dem Metalle der Platte und dem Grade der Oxydation, sehr verschiedenartige Farben sichtbar.

Durch Abreiben der Platte mit Kreidepulver lassen sich die farbigen Ringe leicht entfernen; dagegen bleibt in der Mitte, entsprechend dem grauschwarzen Scheibchen, eine tiefergehende Modification der Oberfläche, von dem Aussehen, als ob daselbst äusserst viele feine Nadelstiche sich befänden (Taf. VI Fig. 1).

Diesen mittleren, nicht durch Oxydation entstandenen Theil der Figur nennen wir die centrale Aufreissungsscheibe.

Figuren, welche nur aus diesem Formelemente bestehen, werden am einfachsten erhalten, wenn man Metallplatte und Spitze in eine isolirende, sauerstofffreie Flüssigkeit, zum Beispiel Terpentinöl, bringt; dadurch wird die Bildung von Oxydringen verhindert, und man erhält die Aufreissung allein. Bei unserem grossen, von Ruhmkorff bezogenen und äusserst symmetrisch construirten Inductionsapparate¹⁾ wurde unter Terpentinöl die Aufreissung der Platte, sowohl wenn dieselbe als positiver, als auch wenn sie als negativer Pol diente, erhalten, jedoch in letzterem Falle in geringerem Maasse.

In freier Luft erhält man Aufreissungsscheiben ohne gleichzeitige Oxydation nur auf Platinplatten. Den Durchmesser der centralen Aufreissungsscheibe, wie wir sie mit und ohne Oxydation erzeugten, fanden wir zwischen 0,5 bis 4 mm.

Die Aufreissung des Metalles ist als eine ausschliessliche Wirkung der positiv electricischen Ausströmung zu betrachten und daher nur an jener Metallplatte oder Kugel bemerkbar, welche als Austrittsstelle der positiven Electricität dient. Dies beweisen folgende Versuche.

1) Die Rolle desselben ist 48 cm lang und hat einen Durchmesser von 21 cm; der Apparat ist mit einem Foucault'schen Interruptor versehen und besitzt über 20 cm Schlagweite.

Verbindet man die beiden Kugeln des allgemeinen Entladeters mit den Polen der secundären Spirale eines Inductionsapparates, schaltet jedoch zwischen der einen Kugel und dem Pole ein Funkenmikrometer ein, so wird man es leicht durch Regulirung desselben dahin bringen, dass nach längerem (etwa 20 bis 25 Minuten) Ueberschlagen von kräftigen Funken und nachherigem Abreiben die negativ electricisirte Kugel wieder vollkommen blank erscheint, während die positiv electricisirte Kugel eine Zerreissung ihrer Oberfläche erkennen lässt. Dasselbe erhält man, wenn der Funke zwischen einer Spitze und Kugel, oder Spitze und Platte überschlagen gelassen wird.

Auch ohne Einschaltung eines Funkenmikrometers kann nachgewiesen werden, dass die Aufreissung der Metalloberfläche an die Ausströmung der positiven Electricität gebunden ist; man muss zu dem Zwecke nur die Entfernung der beiden Kugeln oder der Platte und Spitze entsprechend gross nehmen; etwa 12 bis 20 mm, je nach der Stärke des inducirenden Stromes. Jedesmal wird man ausschliesslich dort, wo die positive Figur sich gebildet hatte, die Aufreissung wahrnehmen.

Ebenso, wie durch den Inductionsfunken, kann man auch durch die Entladungsschläge einer Leidenerbatterie eine Aufreissung der Metalloberfläche bewirken, doch zeigen dabei stets beide Kugeln, zwischen welchen der Funke überschlug, die Aufreissung, welcher Umstand durch die Alternirung der Entladung bewirkt wird. Diese Alternirung kann jedoch durch Einschaltung grösserer Widerstände soweit beseitigt werden, dass man die Aufreissung an der positiven Kugel stärker als an der negativen erhält. Dem entspricht die Beobachtung von Riess, dass bei einem seiner Versuche, als die äussere Kugel des Entladeters mit der äusseren Belegung der Flasche durch einen dünnen $3\frac{1}{2}$ Fuss langen Platindraht verbunden war, die positive Kugel nicht wieder völlig gereinigt werden konnte. Riess erblickte hierin eine verschiedene Tiefe der zweierlei Figuren.

Auch die Influenzmaschine ergibt die Erscheinung der Aufreissung; ebenso die Reibungselectrisirmaschine, doch ist

die Erscheinung in den verschiedenen Fällen nicht gleich schnell und leicht sichtbar.

Die Aufreissung findet bei verschiedenen Metallen leichter oder schwieriger statt. Am besten auf galvanisch versilberten Kupferplatten, dann auf Platten von reinem Silber, Kupfer, Messing, Eisen, Zink; am schwierigsten auf Platin. Das Material der Metallspitzen dagegen ist ohne Einfluss.

Bei genauer Untersuchung der centralen Aufreissungsscheibe fanden wir, dass die Grösse derselben unabhängig von dem Luftdrucke ist, unter welchem sie erzeugt wird. Dies lassen folgende Versuche erkennen.

Es wurde unser grosser Ruhmkorff'scher Apparat durch den Strom dreier Bunsen'scher Elemente inducirt, dabei mittelst einer in den primären Strom eingeschalteten Tangentenbussole die Constanz der Batterie controlirt und der Foucault'sche Interruptor in gleichmässigem Gange erhalten. Der positive Pol der secundären Spirale wurde mit der Platte, der negative mit der Spitze verbunden. Der Druck der Luft wurde von 10 mm bis 3000 mm variirt. Die Einwirkungsdauer war 5 Minuten. Versuchsreihe 1 wurde auf einer Kupferplatte, Versuchsreihe 2 der grösseren Empfindlichkeit wegen auf einer galvanisch versilberten Kupferplatte ausgeführt.

1. Versuchsreihe.
Distanz 3 mm

Druck	Durchmesser
4 Atm.	2,0 mm
2	1,7
$1\frac{1}{2}$	1,8
1	2,1
$\frac{1}{2}$	1,7
$\frac{1}{4}$	1,5
300 mm	1,5
200	1,6

2. Versuchsreihe.
Distanz 5 mm.

Druck	Durchmesser
750 mm	2,5 mm
375	2,3
200	2,5
100	3,5
50	2,6
20	2,9
10	2,8

Unterhalb 10 mm, wo nur mehr ausschliesslich Gasentladung eintritt, werden keine Aufreissungsscheiben erhalten.

In der ersten Versuchsreihe war der Durchmesser der

Aufreissungsscheibe im Mittel 1,75 mm. Während also der Druck von 3000 mm bis 200 mm variierte, betrugen die grössten Abweichungen von dem angegebenen Mittel nur 0,25 mm, und auch in der zweiten Versuchsreihe waren die Abweichungen von dem mittleren Durchmesser 2,73 mm so gering, dass im Vergleiche zu den Veränderungen des Druckes von 750 mm bis 10 mm die Unabhängigkeit des Durchmessers vom Drucke bestätigt wird.

Die erste Versuchsreihe wurde bei 3 mm, die zweite bei 5 mm Distanz erhalten. Als wir den Einfluss der Spitzendistanz auf den Scheibendurchmesser untersuchten, fanden wir, dass die Verschiedenheit dieser beiden Entfernungen ausreicht, um den Unterschied der beiden angeführten Mittelwerthe vollkommen zu erklären. Man muss daher die Unabhängigkeit des Durchmessers der Aufreissungsscheiben von dem Luftdrucke durch obige zwei Versuchsreihen als nachgewiesen erachten.

Um den vorstehend erwähnten Einfluss der Spitzendistanz auf die Grösse der Scheibendurchmesser genau zu ermitteln, stellten wir folgende Versuche an. Es wurde wie oben der grosse Ruhmkorff verwendet, und als Spitze diente eine feine englische Nähnadel. Um die Entfernung der Spitze von der Platte genau bestimmen zu können, war an der Nadel eine Marke angebracht, auf welche ein Mikroskop mit Mikrometertheilung eingestellt wurde. Durch eine an dem Gestelle angebrachte Schraubenvorrichtung konnte die Nadel gehoben und gesenkt werden, und dadurch war es möglich, die Entfernung derselben von der Platte bis auf äusserst geringe Bruchtheile von Millimetern genau zu messen. Der Durchmesser der erzeugten Aufreissungsscheibe wurde dann ebenfalls mittelst Mikroskop und Mikrometertheilung bei 40facher Vergrösserung bestimmt. Die Einwirkungsdauer des electrischen Funkens war dabei genau 5 Minuten; der Druck der umgebenden Luft = 1 Atmosphäre. Ferner wurde der primäre Strom, wie erwähnt, durch die Ablenkung einer Tangentenbussole controlirt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

1. Versuchsreihe.

Distanz	Ablenkung	Durchmesser
1 mm	12°	1,3 mm
2	11	1,5
3	10	1,64
4	10	1,7
5	10	2,0
6	10	2,2

2. Versuchsreihe.

Distanz	Ablenkung	Durchmesser
1 mm	8°	1,01 mm
2	8	1,15
3	8	1,37
5	8	2,20
10	8	1,76
15	8	0,71

Diese numerischen Daten lehren, dass unter den angegebenen Verhältnissen sich der Scheibendurchmesser stetig vergrößert bei successiver Entfernung der Spitze von 1 bis etwa 6 mm, dagegen bei grösserer Distanz wieder rasch abnimmt. Die Messung der Kreise kann bei ihrer scharfen, genau kreisförmigen Begrenzung ziemlich exact ausgeführt werden.

Wesentlich für die angeführten Messungen war auch noch festzustellen, welchen Einfluss die Stromdauer auf die Grösse der Aufreissungsscheiben nimmt. Es zeigte sich, dass bei Einwirkung des Inductionsfunken successive von 1 bis 5 Minuten dieselbe stetig zunehme; bei längerem, 6 bis 15 Minuten währendem Funkenspiele war eine kaum merkbare Zunahme, bei 15 bis 30 Minuten gar keine Veränderung mehr zu bemerken. Bei verschiedenen Distanzen jedoch waren die in gleichen Zeiten entstehenden Scheiben stets verschieden gross, entsprechend den früheren Angaben.

Die oben nachgewiesene Unabhängigkeit des Durchmessers der Aufreissungsscheibe von dem Drucke des Gases, in welchem sie erzeugt wird, entspricht unserer Auffassung von dem Wesen derselben.

Wir betrachten die centrale Aufreissungsscheibe nämlich als die Wirkung jenes Theiles des unter dem Einflusse der Spitze auf der Platte sich herstellenden Potentials, innerhalb dessen die positiv electriche Spannung hoch genug ist, um eine Aufreissung der Oberfläche bewirken zu können.

Priestley, Nobili und Riess bemerkten bereits eine Schmelzung, Zerreissung und Auflockerung in der Mitte der Figur; sie erblickten aber hierin sämmtlich nur eine Wir-

kung, welche der electriche Strom, „gleichgültig von welcher Richtung“, beim Uebertritte aus einer Metallmasse in Luft ausübt. Riess erläutert dies näher dahin, dass die Intermittenz schon im Metalle selbst beginnt, und demzufolge der intermittirende Strom das Metall erhitzt, zerreisst, zerschmilzt, wie er es in einem dünnen Drahte thut, den er durchströmt.

Wir dagegen haben, wie auseinandergesetzt, nachgewiesen, dass die Aufreissung in der Mitte der Figur (die Aufreissungsscheibe) eine specielle Wirkung der positiven Entladung aus Metall in Luft ist und an das positive electriche Potential gebunden ist.

Schliesslich sei noch eines Umstandes erwähnt. Von einer vollständigen Aufreissungsscheibe kann eigentlich nur bei solchen Figuren gesprochen werden, welche unter einem Drucke der Luft von $1\frac{1}{2}$ Atmosphäre und höher entstanden sind. Aufreissungsscheiben, die bei gewöhnlichem Barometerstande erzeugt wurden, zeigen dagegen in der Mitte einen kleinen, etwa 0,2 mm betragenden kreisrunden blanken Punkt, welcher sich, je niedriger der Luftdruck wird, immer mehr vergrössert, sodass schliesslich bei 10 mm Druck aus der centralen Aufreissungsscheibe ein Aufreissungsring wird (Taf. VI Fig. 2).

Diese Erscheinung ist der alternirenden Entladung zuzuschreiben, wie das in den nachfolgenden Abschnitten noch behandelt werden wird. Die Alternirung lässt sich nämlich aus einem sehr einfachen Grunde nicht vollständig eliminiren. Um einseitige Entladung (oder bei der Electrolyse gesonderte Abscheidung der Ionen) bei dem Strome des Inductionsapparates zu erhalten, muss bekanntlich eine entsprechend lange Funkenstrecke eingeschaltet werden. Macht man das Gleiche bei Erzeugung von Aufreissungsscheiben, so wird der Funke dadurch so geschwächt, dass überhaupt keine Aufreissung mehr eintritt. Man ist daher genöthigt, entweder gar keine, oder eine geringere Funkenstrecke einzuschalten, als zur Erzielung vollkommen einseitiger Entladung erforderlich ist. Durch die Alternirung ist aber die Entstehung des blanken Punktes bedingt, wie dies in dem zweitfolgenden Abschnitte dargelegt werden soll.

b) Die farbigen Ringe. Die concentrischen farbigen Ringe der Grove'schen Figuren sind ebenso, wie die centrale Aufreissungsscheibe, an die positive Entladung gebunden. Die Bedingung zu ihrem Entstehen ist das Vorhandensein von Sauerstoff; es sind daher Oxydschichten, und die Farben, welche sie auf verschiedenen Metallen annehmen, entsprechen den bekannten Anlauffarben derselben. Wenn man aber bisher voraussetzte, dass es der freie Sauerstoff der Luft sei, welcher die Oxydation bewirke, so lehrten uns die folgenden Versuche, dass die Oxydation zu einem grossen Theile, vielleicht sogar ausschliesslich, von der Zersetzung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes herrühre.

Wir erzeugten nämlich auf positiv electrischer Platte, sowohl in Luft, welche durch Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure möglichst sorgfältig getrocknet war, als auch, zum Gegenversuch, in mit Wasserdampf gesättigter Luft Figuren. In beiden Fällen bildete sich ein innerer stahlblauer Ring und um denselben ein rothbrauner matter Saum; die Durchmesser der Ringe waren jedoch im ersten Falle (Taf. VI Fig. 7) 4 und 6 mm; im letzteren Falle 11 und 29 mm (Taf. VI Fig. 9) unter sonst gleichen Umständen. Ausserdem sind die in feuchter Luft entstandenen Ringe intensiver gefärbt und bilden sich trotz der grösseren Ausdehnung viel schneller. (Taf. VI Fig. 8 ist in freier Luft gebildet.)

Die Oxydirung ist eine von dem Mittelpunkte der Figur nach aussen stetig abnehmende; ein blanker Gürtel, d. h. ein Ring unoxydierter Metalloberfläche, den Grove und Riess zu beobachten glaubten, ist nicht vorhanden. Diese Annahme beruht auf einer, allerdings sehr leicht möglichen Täuschung, da der bezügliche etwas breitere Oxydring durch seinen metallischen Glanz wie blank erscheint. Es lässt sich dies sehr einfach nachweisen. Bläst man nämlich bei kleiner Distanz von Spitze und Platte und kräftig erregtem Inductionsstrome während der Entladung auf den Funken, so trennt sich bekanntlich der hellleuchtende, das Metallspectrum und zugleich die centrale Aufreissungsscheibe hervorrufoende Funken von der umhüllenden Aureole, indem

letzten
Bahn
getrie
der M
Saum
blau
rend
gebild

I
sich
eines
auch
Oxyd

Wird
getro
durch
Entla
guren
sogen
umge

wenn
einen
einig
zuers
dation
erhal
bilde
vonei

von
unve
sond
Dam
klär

Bild

letztere sehr stark, ersterer dagegen viel weniger aus seiner Bahn abgelenkt wird. Zugleich entsteht eine weit hinausgetriebene pfauenschweifähnliche Figur (Taf. IV Fig. 3). In der Mitte ist dieselbe anfänglich rothbraun, wie der äussere Saum, wird aber nach längerer Einwirkung daselbst stahlblau und metallisch glänzend, wie der blanke Gürtel, während ringum sich inzwischen ein rothbrauner Saum ausgebildet hat.

Fast genau dieselbe Figur in denselben Farben lässt sich auch erzeugen, indem man mit der Oxydationsflamme eines Löthrohres auf eine blanke Metallfläche bläst. Es tritt auch hier zuerst die rothbraune und nur bei stärkerer Oxydation die stahlblaue Färbung ein.

Noch deutlicher lässt sich dies auf folgende Art zeigen. Wird bei etwa 0,5 mm Quecksilberdruck, in nicht vorher getrockneter Luft eine positive Ringfigur erzeugt, wobei durch Einschaltung eines Funkenmikrometers die alternirende Entladung möglichst ausgeschlossen wird, so erhält man Figuren, bei welchen die centrale Scheibe fehlt, und daher der sogenannte blanke Gürtel in eine Scheibe übergegangen ist, umgeben von dem matten Saume.

Genau die gleichen Figuren erhält man aber auch, wenn eine polirte Metallfläche (am besten Kupferplatte) über einem mit rother, rauchender Salpetersäure erfüllten Gefässe einige Secunden lang gehalten wird. Auch hier entsteht zuerst die rothbraune Färbung und erst bei stärkerer Oxydation die innere stahlblaue Scheibe. Die auf letztere Art erhaltenen Oxydfiguren sind den durch die Electricität gebildeten Figuren so vollkommen ähnlich, dass sie gar nicht voneinander unterschieden werden können.

Es steht daher ausser allem Zweifel, dass der zuerst von Grove beobachtete sogenannte „blanke Gürtel“ nicht unveränderte oder weniger als der äussere Saum oxydirte, sondern im Gegentheil stärker oxydirte Metallfläche ist. Damit fallen aber auch die von Grove und Riess zur Erklärung desselben aufgestellten Theorien.

Bezüglich des Einflusses äusserer Umstände auf die Bildung der farbigen Ringe mag noch Folgendes erwähnt

werden. Dieselben entstehen am leichtesten auf Silber und Kupfer, dann auf Messing, Eisen, Zink, gar nicht auf Platin. Das Material der Spitzen ist ohne Einfluss auf die Entstehung derselben. Bei Einschaltung einer Leidener Flasche in den Inductionsstrom erhält man nahezu gar keine Oxydringe. In trockenem, reinem Sauerstoffgase sind dieselben ebensowenig entwickelt wie in trockener Luft. In feuchter Luft vergrössern sich die Durchmesser der Ringe umsomehr, je länger die Einwirkung des Funkens dauert.

Ebenso hat die Dichte des Gases einen sehr wesentlichen Einfluss auf die Ausbildung der farbigen Ringe. Während nämlich bei Drucken von 1 bis 6 Atmosphären und bei geringeren Drucken als 3 mm nur der innere stahlblaue und der äussere matte Ring entstehen, treten in den dazwischenliegenden Verdünnungen mehrfache und viel schärfer begrenzte Ringe auf (Taf. VI Fig. 4—6). Je nachdem man dieselben in auffallendem oder reflectirtem Lichte betrachtet, kann man verschieden viele Ringe unterscheiden. Bei abnehmendem Luftdrucke nimmt ausser der Zahl der Ringe auch deren Durchmesser zu.

Zur Erklärung der Entstehung mehrfacher Ringe eine Fortpflanzung der Electricität in concentrischen Hohlcyllindern oder Hohlkegeln, wie Priestley, oder irgend eine andere complicirte Entladungsart anzunehmen, sehen wir uns nicht genöthigt, da man auch mittelst der Löthrohrflamme und ebenso durch Oxydation mittelst Salpetersäuredampf mehrfache ziemlich scharf begrenzte Ringe erhält. Eine vom Fusspunkte der Nadel nach aussen stetig abnehmende Ausbreitung des Potentials genügt daher auch, um die verschieden gefärbten, scharf begrenzten Oxydringe auf positiv electrisirten Platten zu erklären.

c) Die metallisch blanke Scheibe. Lässt man in einem luftverdünnten Raume einen electrischen Funkenstrom zwischen einer Metallspitze und einer Metallplatte übergehen, so zeigt sich folgende, wohl jedem Electriciker bekannte Erscheinung. Bei positiv electrischer Spitze und negativ electrischer Platte geht ein röthlicher, unter gewissen Umständen aus Schichten bestehender Lichtfaden von der Spitze

bis ganz
sich d
Lichtsc
electris
Viertel
vorher
einer
fläche,
grenzte
Fig. 10
übergi
Glimm
Durch
wird n

Is
silber
Glimm
selbe
in ein
bemer
gebog
Schüs
erken
die G
Büsch
bei d
niren
man,
strec
Unsi
welch

acht
jener
erhie

Hau
dar

bis ganz nahe zur Platte hin. Auf der Platte selbst breitet sich dagegen ein gewöhnlich kreisförmiges, blauviolett Lichtscheibchen, das sogenannte Glimmlicht, aus. Wird der electrische Funke in dieser Weise längere Zeit, etwa eine Viertelstunde, überschlagen gelassen, so erhält man auf der vorher blank polirten Metallplatte eine Figur, bestehend aus einer centralen blanken Scheibe unveränderter Metalloberfläche, umgeben von einem am inneren Rande scharf begrenzten, nach aussen verwaschenen Oxydringe (Taf. VI Fig. 10 und 11). Hat man dabei, so lange der Funkenstrom übergang, approximativ den Durchmesser des blauvioletten Glimmlichtscheibchens gemessen und misst nachher den Durchmesser des blanken Scheibchens auf der Platte, so wird man dieselben stets nahezu übereinstimmend finden.

Ist die Verdünnung der Luft auf etwa 2—3 mm Quecksilberdruck gebracht, so kann bei genauer Beobachtung der Glimmlichtscheibe deutlich wahrgenommen werden, dass dieselbe nicht unmittelbar auf der Metallplatte aufsitzt, sondern in einer geringen Höhe über derselben schwebt; zugleich bemerkt man, dass der Rand der Glimmlichtscheibe aufwärts gebogen ist, wodurch dieselbe das Ansehen eines kleinen Schüsselchens erhält. In vollständig verfinstertem Zimmer erkennt man als Ursache dieser Aufbiegung eine rings um die Glimmlichtscheibe stattfindende Gegenentladung positiven Büschellichtes. Man ist hier abermals, wie schon früher bei den Aufreissungsscheiben, nicht im Stande, die alternirende Entladung vollständig zu beseitigen, denn versucht man, durch Einschaltung einer entsprechend langen Funkenstrecke dieselbe zu entfernen, so gelangt man noch vor dem Unsichtbarwerden der Gegenentladung zu einem Punkte, bei welchem überhaupt keine Figur mehr erhalten wird.

Diese erwähnten, bei 2—3 mm gemachten Beobachtungen dienten uns als Schlüssel zum Verständnisse jener Figuren, welche wir auf negativ electrischer Platte erhielten.

Bei gewöhnlichem Luftdrucke stellen sich diese als ein Haufe von sehr zahlreichen, kleinen, blanken Scheibchen dar (Taf. VI Fig. 17). Sie erscheinen eingelagert auf einem

bei Kupfer rothbraunen und auch bei anderen Metallen durch Oxydation gefärbten Untergrunde. Die Färbung desselben ist in der Mitte am stärksten, am Rande dagegen verwaschen. Er wird gebildet aus den Oxydsäumen der einzelnen blanken Scheibchen. Verdünnt man nämlich die Luft, so vergrössern sich die Scheibchen unter gleichzeitiger Verminderung ihrer Zahl (Taf. VI Fig. 15 und 16). Dadurch erhält man Gelegenheit, aus ungleicher Färbung des Untergrundes seine Entstehung durch Ueber- und Nebeneinanderlagerung der Säume zu entnehmen.

Die Zahl der Scheibchen ist bedingt durch den Widerstand in der Luftstrecke zwischen Spitze und Platte, resp. durch das Hin- und Herspringen des Funkens auf der Platte; bei gleichem Drucke nimmt die Zahl daher ab mit kleinerer Spitzendistanz, bei gleicher Spitzendistanz mit geringerem Drucke.

Bei einer Spitzendistanz von 6 mm erhielten wir in freier atmosphärischer Luft (745 mm) 120—150 Scheibchen; bei 600 mm 80 Scheibchen, bei 220 mm 21 Scheibchen, bei 180 mm 5 gleichgrosse Scheibchen. Bei 100 mm und weniger Druck sahen wir nur eine einzige mit wachsender Verdünnung sich stetig vergrössernde Scheibe. Mit einiger Mühe gelingt es auch, den Uebergang von mehrfachen Scheibchen zu einer einzigen Scheibe durch das Zwischenglied von zwei Scheibchen herzustellen, welches wir bei 150 bis 160 mm bekamen. Den eben geschilderten Gang der Erscheinungen stellen die Figuren 10—17 Taf. VI dar.

Die Grösse der blanken Scheibe, sei dieselbe nun auf der Figur einfach oder mehrfach enthalten, ist genau wie das Glimmlichtscheibchen von der Dichte der Luft abhängig und entspricht in seiner Ausbreitung stets demselben. Das hier herrschende Vergrößerungsgesetz schien um so interessanter zu ermitteln, als wir die positive Aufreissungsscheibe von dem Drucke des Gases, worin der Funke übersprang, unabhängig gefunden hatten. Zu dem Zwecke liessen wir den Funken des grossen Inductionsapparates, der durch drei Bunsen'sche Elemente erregt wurde, bei einer Entfernung von 6 mm zwischen einer Messingspitze und einer Kupfer-

platte
sung d
ben er

F
mit v
höher
Unter
5—80
halbs
halter
wenn
der S
zieml
keine
zweif
naue
der
von
sind
nun
so m
selb
nun
mit
die
Unp
lich
lich
sch
rot

platte unter verschiedenem Luftdrucke übergehen. Die Messung der unter diesen Umständen erhaltenen blanken Scheiben ergab nachstehende Zahlen:

Druck	Durchmesser der Scheibe	Druck	Durchmesser der Scheibe
1,25 mm	22,0 mm	80 mm	2,5 mm
2,50	17,5	160	0,84
5,0	9	320	0,48
10,0	4,8	600	0,28
20,0	—	745	0,24
40	2,9	1120	—

Es nimmt daher der Durchmesser der blanken Scheibe mit wachsendem Drucke ab. Bei $1\frac{1}{2}$ Atmosphäre und höherem Drucke sind die verkleinerten Scheibchen wegen Undeutlichkeit nicht mehr messbar. Bei dem Drucke von 5—80 mm ist es äusserst schwierig, selbst nach mehr als halbstündiger Einwirkung, deutlich sichtbare Figuren zu erhalten, und gelingt es am besten, dieselben wahrzunehmen, wenn die Metallplatte über ein Gefäss mit rother, rauchender Salpetersäure gehalten wird. Die Figuren treten dann ziemlich scharf hervor.

Aus vorstehenden und anderen Messungen konnten wir keine einfache Formel für das Vergrößerungsgesetz ableiten, zweifeln jedoch kaum, dass eine solche existirt. Bei genauerer Untersuchung ergab sich nämlich, dass die Grösse der blanken Scheibchen ausser von dem Luftdrucke auch von der Electricitätsspannung beeinflusst wird, und zwar sind die Scheibchen bei höherer Spannung grösser. Da sich nun die Spannung mit der Dichte des Gases auch ändert, so müsste man, um vergleichbare Figuren zu erhalten, dieselben in verschiedenen Verdünnungen bei gleicher Spannung erzeugen. Diese Bedingung zu erfüllen, ist jedoch mit einiger Schwierigkeit verbunden. Noch störender für die Messungen ist aber der Umstand, dass die geringste Ungleichheit des z. B. bei einer Kupferplatte unvermeidlichen Oxydanfluges eine unregelmässige Form des Glimmlichtscheibchens bedingt. Das Glimmlicht nimmt dann verschiedenartige, ovale Formen an und macht zuweilen auch rotirende Bewegungen um den Fusspunkt der Metallspitze.

Dadurch ist es aber möglich, dass man scheinbar bei 80 mm Druck eine ebenso grosse blanke Fläche erhält, wie etwa bei 5 mm.

Was den Einfluss anderer Umstände betrifft, so fanden wir Folgendes. Die Grösse der blanken Scheibe ist nahezu unabhängig von der Distanz zwischen Spitze und Platte, und ganz unabhängig von dem Materiale der Platten und Spitzen. Dieselbe wird leichter und deutlicher sichtbar auf einer Kupfer- oder Messingplatte erhalten, als auf Platten von Silber, Eisen und Zink, auf Platinplatten gar nicht, weil sich da keine Oxydringe bilden, und darum auch keine blanken Scheiben möglich sind. Ebenso ist die Menge des in dem Gase vorhandenen Wasserdampfes ohne Einfluss auf die Grösse der blanken Scheibe, wohl aber auf deren Sichtbarkeit, da die umgebenden Oxydringe um so schärfer begrenzt erscheinen, je feuchter das Gas oder die Luft ist. In sorgfältigst getrockneter Luft erhielten wir keine negativen Figuren, ebensowenig in trockenem, verdünntem Wasserstoffgase.

d) Aufstreuungs- und Condensationsringe. Erzeugt man mit einem kleineren Inductionsapparate, der nicht mehr als 2 cm Schlagweite zulässt, auf polirten Metallflächen electriche Ringfiguren bei Anwendung verschiedener Metallsitzen, so wird man keinen Unterschied zwischen den verschiedenen Figuren gewahr. Wir stellten auf Kupfer, Messing und galvanisch versilberten Kupferplatten Figuren dar mittelst gleichgeformter Spitzen von Gold, Platin, Silber, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Aluminium, Zink, Zinn, Antimon, Wismuth, Cadmium, Blei, Palladium und Magnesium, konnten aber weder bei positiven, noch bei negativen Figuren und auf keiner der drei Platten einen wesentlichen Unterschied bemerken, wie auch schon Riess das Material der Spitze ohne Einfluss auf die Ausbildung der Figur fand.

Dieser Umstand wird durch folgende Versuche leicht begreiflich. Wir erzeugten Figuren mit Spitzen aus verschiedenem Materiale, nachdem wir vorher Spitze und Platte genau gewogen hatten. Wir konnten jedoch selbst nach einstündigem, ununterbrochenem Gange des Ruhmkorff

keine
weisen
Nur
nicht
ohne
zunah
nur 3
sind,
licher
abgele
A
grosse
det, u
von e
nun
5 bis
Ringf
thode
sehen
I
sie un
erzeug
die c
bei d
sonde
Platte
je na
gelag
densin
Kreis
kennb
Meta
I
verda
mit
näml
man
(Taf.

keine entschieden wägbare Gewichtsab- oder -zunahme nachweisen; wenigstens nicht bei einer Kupfer- oder Platinspitze. Nur bei einer Antimonspitze schien ein Gewichtsverlust von nicht ganz einem Milligramm sich bemerkbar zu machen, ohne dass jedoch die Platte eine entsprechende Gewichtszunahme erfahren hatte. Bedenkt man nun, dass gewöhnlich nur 3 bis 4 Minuten zur Ausbildung einer Figur erforderlich sind, so kann daraus die äusserst geringe Menge des möglicherweise niedergeschlagenen Metalles (höchstens 0,00005 g) abgeleitet werden.

Anders verhält sich die Sache dagegen, wenn man einen grossen Inductionsapparat, der 20 cm Schlagweite zulässt, anwendet, und in dessen Schliessungskreis eine grosse Leidener Flasche von etwa 1 Quadratfuss Belegung einschaltet. Lässt man nun Funken zwischen einer Metallspitze und Metallplatte 5 bis 10 Minuten lang überschlagen, so entstehen electriche Ringfiguren, welche sich von den nach den früheren Methoden erzeugten gänzlich unterscheiden, sowohl ihrem Aussehen als ihrer Entstehungsursache nach.

Diese Figuren bekommt man am schönsten, wenn man sie unter Ausschluss der Oxydation, also in Wasserstoffgas erzeugt. In der Mitte derselben befindet sich zwar wieder die centrale Aufreissungsscheibe, dieselbe ist aber nicht, wie bei den früheren Figuren, mit Oxydschichten überdeckt, sondern erscheint glänzend metallrein in der Farbe des Plattenmaterials; zunächst um diese Centralscheibe ist ein je nach dem Spitzenmateriale verschieden gefärbter Ring gelagert, bestehend aus von der Spitze herrührendem, condensirtem Metaldampf; ein dritter grauer oder schwarzer Kreis wird gebildet aus gröberen, mit dem Mikroskope erkennbaren, aufgestreuten Partikelchen, ebenfalls von dem Metalle der Spitze herrührend.

Dass diese Ringe in der That durch losgerissenes und verdampftes Metall der Spitze erzeugt werden, lässt sich mit vollkommener Sicherheit nachweisen. Benutzt man nämlich Spitzen aus verschiedenem Materiale, so erkennt man sofort untrügliche Unterschiede. Eine Aluminiumspitze (Taf. VI Fig. 18) liefert fast gar keine Ringe und nur einen

weisslichen, überaus zarten Anflug rings um die Scheibe. Ebenso gibt Eisen (Taf. VI Fig. 19) nur sehr schwierig Ringe; etwas leichter erhält man röthlich violette Ringe mit Gold- und Platin- (Taf. VI Fig. 20), Kobalt- (Taf. VI Fig. 21) und Nickelspitze; noch leichter rothbraune, bei längerer Dauer schwarzbraune Aufstreuungen mit Kupferspitze; Silber (Taf. VI Fig. 22) liefert einen tiefschwarzen Aufstreuungs- und Spuren eines Condensationsringes; mitunter werden auch grössere geschmolzene Kügelchen aus Silber auf der Platte ausgestreut; Aehnliches zeigt Wismuth; Blei (Taf. VI Fig. 23) und Antimon (Taf. VI Fig. 24) geben sehr schöne Condensations- und einen weit ausgedehnten, schwarzen Aufstreuungsring. Die stärkste Aufstreuung wird mit Palladiumspitze (Taf. VI Fig. 25) erzielt. Die feinen, auf der Platte niedergeschlagenen Palladiumtheilchen absorbiren dabei Wasserstoffgas, welches sich entzündet, wenn die Platte aus der Wasserstoffatmosphäre rasch in die Luft gebracht wird.

Da die beschriebenen Figuren in der Mitte die rein kupferfarbige Aufreissungsscheibe besitzen, die Condensationsringe die charakteristischen Farben der betreffenden Metalle haben, die Aufstreuungsringe dagegen tief schwarz sind, so bietet dies namentlich unter dem Mikroskope einen äusserst zierlichen Anblick.

Der Unterschied zwischen Aufstreuungs- und Condensationsringen ist sehr auffällig. Während nämlich erstere bei Berührung mit dem Finger sofort weggewischt werden, vertragen letztere ein Abreiben der Platte mit Kreidepulver; statt zu verschwinden, werden sie im Gegentheile beim Poliren deutlicher unterscheidbar, sodass man aus deren Farbe das betreffende Metall erkennen kann. Die Condensationsringe treten namentlich bei Palladium-, Antimon-, Wismuth-, Cadmium-, Blei- und Goldspitze gut sichtbar hervor.

Ebenso wie auf Kupferplatten erhielten wir die Aufstreuungs- und Condensationsringe auf jeder anderen von uns verwendeten Metallplatte. In freier Luft oder einem sauerstoffhaltigen Gase scheinen die losgerissenen Metalltheilchen sich grösstentheils zu entzünden und zu verflüchtigen, und man erhält daher die Aufstreuungs- und Conden-

sations
ist der
noch

In
auch i
tung e
ist dar
schied
auf Pl
stoffga
In
Flasch
sation

M
und al
figuren
massre
ren al

A
Flasch
nicht
bestan
nur fi
aus d
die v
vermu

E
guren
einge
der e
positi
Oxyd
der c
negat
ringe
Fläch
schein

Ann.

sationsringe weniger schön und mit Oxyden überdeckt, jedoch ist der Unterschied bei Anwendung verschiedener Spitzen noch immer sehr deutlich erkennbar.

In Wasserstoffgas, und bei Anwendung von Platinplatten auch in Luft, können Condensationsfiguren ohne Einschaltung einer Leidener Flasche ebenfalls erzeugt werden, doch ist dann bei Anwendung verschiedener Spitzen ein Unterschied kaum zu bemerken. Taf. VI Fig. 26 stellt eine solche auf Platinplatte mittelst Platinspitze in trockenem Wasserstoffgase erzeugte Figur dar.

In verdünnter Luft nehmen die mit einer Leidener Flasche erzeugten Figuren den Charakter von ohne Condensation erhaltenen Ringen an.

Mit Hülfe der im Vorstehenden von uns beschriebenen und abgebildeten vier Formelemente der electricischen Ringfiguren wird man leicht die ohne die angegebenen Vorsichtsmassregeln erzeugten Priestley'schen oder Grove'schen Figuren als Wirkungen gemischter Entladung erkennen.

Am stärksten gemischt sind die mittelst einer Leidener Flasche oder Batterie erzeugten Figuren, sodass dieselben nicht als positiv oder negativ benannt werden können. Sie bestanden bei unserer Leidener Batterie, welche allerdings nur fünf Quadratfuss Belegung hatte, in beiden Fällen nur aus der centralen Aufreissungsscheibe und aus Oxydringen; die von Priestley beschriebenen schwarzen Staubkreise, vermuthlich Aufstreuingsringe, konnten wir nicht erhalten.

Bei den mittelst des Inductionsapparates erhaltenen Figuren ändert sich der Charakter je nach der Grösse der eingeschalteten Luftstrecke. Bei nur geringem Ueberwiegen der einen Electricitätsart an einem Pole erscheinen bei der positiven Figur ausser der Aufreissungsscheibe und den Oxydringen noch einzelne dunkle Punkte in der Umgebung der centralen Scheibe, wie Fig. 9 Taf. VI dies darstellt; die negative Figur dagegen besteht aus einem äusseren Oxydringe und einer inneren, ziemlich gleichmässig oxydirten Fläche, welche mit einzelnen rothen und gelben Pünktchen scheinbar zufällig erfüllt ist, wie Riess dies beschrieben hat.

In beiden Fällen erklärt sich das Vorkommen dieser unregelmässig ausgestreuten Punkte einfach dadurch, dass einzelne blanke Scheibchen der reinen negativen Figur (Taf. VI Fig. 17) durch Oxydschichten überdeckt sind. Dies kann deutlich beobachtet werden, wenn eine negative Figur bei einer Spitzendistanz von etwa 4 mm erzeugt wird. (Siehe Taf. VI Fig. 27). Bei noch grösserer Spitzendistanz verschwindet der äussere Oxydring, und man erhält die schon früher im Abschnitte c) ausführlich beschriebenen, relativ reinsten negativen Figuren, bestehend aus zahlreichen, kleinen, blanken Scheibchen, deren jedes durch positive Gegenentladung mit einem kleinen Oxydsaum umgeben ist. Bei vollständiger Ausschliessung der alternirenden Entladung werden keine negativen Figuren mehr erhalten, da die reducirende Wirkung der Glimmlichtscheibchen allein zu schwach ist, um wahrgenommen zu werden.

Die mittelst der Influenzmaschine hervorgebrachten, von Peterin als „blumenblattartig“ beschriebenen Figuren (Fig. 28 und 29 Taf. VI) entstehen nicht nur durch alternirende, sondern gleichzeitig durch mehrfache Entladung. Verbindet man nämlich bei der mit Condensator versehenen Influenzmaschine die Metallspitze mit dem positiven Pole, so gehen von derselben gleichzeitig mehrere, gewöhnlich fünf, regelmässig angeordnete Strahlenbüschel zur Metallplatte über. Jedes derselben erzeugt mehr oder weniger unabhängig eine Figur, wobei durch Combination derselben mannigfache Formen gebildet werden. Schaltet man dagegen den Condensator aus, so werden relativ reine negative Figuren erhalten, das heisst mehrfache blanke Scheibchen, umgeben von Oxydsäumen, wie Peterin¹⁾ solche Figuren abgebildet hat. Dieselben entsprechen den von uns mit dem Inductionsapparate erzeugten Figuren (Taf. VI Fig. 15 bis 17), jedoch sind infolge der höheren Spannung die blanken Scheibchen bei gleichem Luftdrucke bedeutend grösser; auch hat Peterin die positive Gegenentladung unvollständig ausgeschlossen.

Bei der Reibungselektisirmaschine erhielten wir bei directer Verbindung von Spitze (zweckmässiger Kugel) und

1) Peterin, Wien. Ber. 62. II. Abth. Fig. 2—6. 1870.

Platten mit den beiden Conductoren durch dicke Drähte nach dem Ueberschlagen von 200 bis 300 Funken recht deutlich unterscheidbare Figuren, wiewohl auch hier theilweise Alternirung sich bemerklich machte. Unsere Beobachtungen stimmen daher mit den Angaben Matteucci's, welcher keinen Unterschied zwischen positiven und negativen Figuren fand, nicht überein.

Die Beobachtung von Grove endlich, dass eine positive Oxydfigur durch Umkehrung der Stromrichtung theilweise oder gänzlich reducirt wird, ist leicht erklärlich, wenn man den electrolytischen Process der Zersetzung des im Gase oder der Luft enthaltenen Wasserdampfes, der hierbei die Hauptrolle spielt, zu Grunde legt. Die Thatsache jedoch, dass es leichter gelingt, die blanke Scheibe der negativen Figur durch Oxydringe zu überdecken, als umgekehrt, die gebildeten Oxydringe durch negative Electrisirung der Platte zu reduciren, dürfte eine tiefer liegende Ursache haben. Die Reduction auf negativer Platte erfolgt nämlich ohne merkbare Entfernung der an jeder Metalloberfläche condensirten Gasschicht, wie man sich durch Behauchen solcher Figuren überzeugen kann, wie der in Fig. 10, 11 und 12 Taf. VI dargestellten. Bei positiv electrischer Platte dagegen wird ausser der Aufreissung des Metalls auch stets die anhaftende Gasschicht entfernt und dadurch eine tiefer greifende Oxydation bedingt, was ebenfalls durch Behauchung der Platte erkannt wird. Schliesslich sind die von uns dargestellten Aufstreuungs- und Condensationsfiguren ebenfalls durch alternirende Entladung hervorgebracht, jedoch in anderem Sinne, als die übrigen Figuren. Die centrale Aufreissungsscheibe derselben ist nämlich eine Wirkung der positiven Entladung aus der Platte, die Aufstreuung und Condensation vermuthlich eine Wirkung der positiven Entladung aus der Spitze. Die von Priestley dargestellten Figuren scheinen, abgesehen von Spuren der Aufstreuungsringe in seinen Staubkreisen, nicht identisch mit den von uns erzeugten zu sein, da er keinen Unterschied bei Anwendung verschiedener Metalle fand und bei seinen Versuchen in Luft auch schwerlich Condensation von Metaldampf erhalten konnte.

Die im Vorhergehenden oftmals hervorgehobene alternirende Entladung haben wir nicht nur aus den verschiedenen Formelementen der gemischten Figuren gefolgert, sondern durch directe Beobachtung selbst constatirt. Dieselbe kann namentlich mittelst des Inductionsapparates deutlich wahrnehmbar gemacht werden. Lässt man im Luftvacuum bei etwa 5 mm Druck bei einer Entfernung der Spitze und Platte von 3—5 mm den Inductionsstrom übergehen, so ist auf der positiv electrischen Platte central unter der Spitze eine kreisförmige, rothe Büschellichtscheibe bemerklich und ausserhalb derselben, gewöhnlich rotirend, eine blauviolette Glimmlichtscheibe. Die negativ electrische Spitze dagegen ist ebenfalls von Glimmlicht umhüllt, nebenbei tritt jedoch seitwärts, das Glimmlicht durchbrechend, ein rothes Büschel auf. Bei längerer Stromdauer stellt sich die Glimmlichtscheibe der Platte central über die Büschellichtscheibe, und auch das rothe Büschel der Spitze geht dann vertical herab. Bei entgegengesetzter Schliessung stellt sich auf der Platte die Glimmlichtscheibe central, und ein rothes Büschel geht aus derselben excentrisch hervor. Von der Spitze dagegen geht geschichtetes Büschellicht herab, und das Glimmlicht erscheint nur an einzelnen Stellen seitwärts. Diese Erscheinung, einmal wahrgenommen, kann bei allmählichem Einstromen der Luft verfolgt werden, bis sich nahezu der gewöhnliche Barometerstand hergestellt hat.

Durch diese im vorliegenden Abschnitte enthaltenen Auseinandersetzungen, welche wir auf Grund unserer Versuche zu geben vermochten, dürfte für das Gebiet der electrischen Ringfiguren, sowohl in Bezug auf die Auslegung der unter verschiedenen Umständen erhaltenen Formen derselben, als auch in der Erkenntniss ihrer Entstehungsursachen wesentlich mehr Klarheit erzielt worden sein, als dies bisher der Fall war. Damit scheint aber auch das von uns angestrebte Ziel erreicht, nämlich für die electrischen Ringfiguren ebenso, wie dies früher nur bei den Lichtenberg'schen Figuren möglich war, die Spuren der positiven und negativen Entladung mit Sicherheit unterscheiden zu können.

2. Die Einwirkung des Magnets auf die electrischen Ringfiguren.

Wie wir bereits im Eingange erwähnt haben, werden die electrischen Ringfiguren durch den Magnet in Form und Lage verändert. Die allgemeine Anordnung unserer bezüglichen Versuche war folgende. Die Metallplatte, auf welcher die Figuren erzeugt werden sollten, befand sich in der horizontalen durch die beiden Polenden des Hufeisenmagnets gehenden Ebene; senkrecht über ihr und in der Mitte zwischen den beiden Polenden war die Metallspitze angebracht. Als Magnet diente ein hufeisenförmiger Electromagnet von sehr grossen Dimensionen, welcher durch vier, acht oder zwölf grossplattige Bunsen'sche Elemente in Thätigkeit gesetzt wurde. Als Pole benutzten wir in der Regel zwei spitz zulaufende, conische Ansätze an würfelförmigen Halbankern. Um mit denselben möglichst nahe an die Metallplatte herangehen zu können, verwendeten wir zwei kleine röhrenförmige Recipienten von 3 cm Durchmesser, mit eingeschmolzener oder eingekitteter Metallspitze. Bei dem einen dieser Recipienten wurde ein Glasschliff, bei dem anderen eine Verkittung mit Siegellack zur luftdichten Verbindung mit der Quecksilberpumpe benutzt.

Da wir im vorhergehenden Abschnitte 3 alle electrischen Ringfiguren auf vier Formelemente zurückgeführt haben, so können wir die Resultate unserer Versuche über die Veränderung der Figuren durch den Magnet am kürzesten und übersichtlichsten darstellen, indem wir die Einwirkung des Magnets auf jedes der vier verschiedenen Formelemente einzeln erörtern.

Die centrale Aufreissungsscheibe, welche unter den früher angegebenen Umständen stets kreisförmig erhalten wurde, wird durch den Magnet, bei der oben präcisirten Stellung der Metallplatte, in eine eiförmige Figur mit auswärts gerichteter Spitze verwandelt. Der grösste Durchmesser derselben befindet sich in Bezug auf die beiden Polenden in äquatorialer Lage, also senkrecht auf die Verbindungslinie derselben. Dabei ist die Verschiebung der Figur nur nach jener Seite gerichtet, nach welcher ein Stromelement

das mit dem Sinne der Entladung übereinstimmt, zufolge der Ampère'schen Regel geführt wird. Die Ovale ist umso mehr in die Länge gezogen, je stärker die angewandten magnetischen Kräfte sind. Je nach der Zahl der den Magnet erregenden Elemente und der Entfernung der beiden Pole von der Metallplatte bekamen wir ovale Aufreissungsscheiben mit sehr verschiedenem Verhältnisse ihres grössten und kleinsten Durchmessers; von Ovalen, die nur wenig vom Kreise abweichen, bis zu solchen, die ohne Mikroskop nahezu wie ein dicker gerader Strich erschienen. Fig. 30 Taf. VI stellt beobachtete Verhältnisse in natürlicher Grösse dar. Stets befinden sich dabei die grössten Durchmesser in äquatorialer, die kleinsten in axialer Lage zu den Polen.

Nach dem im Abschnitte 3, sub a) Gesagten ist die centrale Aufreissungsscheibe der Ort, wo sich unter dem Einflusse der Spitze auf der Platte jenes electriche Potential herstellt, innerhalb dessen die positive Spannung hoch genug ist, um die ihr eigenthümliche Aufreissungswirkung der Oberfläche auszuüben. Wenn daher die Aufreissungsscheibe unter Einwirkung des Magnets statt der Kreis-, die Eiform annimmt und in äquatorialem Sinne einseitig in die Länge gezogen und verschoben wird, so wird hier unverkennbar das electriche Potential in einem metallischen Leiter durch den Magnet in seiner Ausbreitung beeinflusst. Durch die Unabhängigkeit der Grösse der Aufreissungsscheibe von dem Drucke der Atmosphäre, worin die Entladung stattfindet, ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Wirkung eine directe des Magnets auf das Potential ist, denn mit der Abnahme des Druckes breitet sich die Electricität in der Atmosphäre über der Platte rings um die Aufreissungsscheibe aus, ohne aber gleichzeitig eine Vergrösserung derselben zu bewirken. Es ist daher kaum anzunehmen, dass die einseitige, magnetische Verschiebung der electriche Lufttheilchen eine Formveränderung der Aufreissungsscheibe bedinge, während die allseitige Ausbreitung der Electricität durch Verdünnung eine Vergrösserung hervorzurufen nicht im Stande ist. Eine magnetische Einwirkung auf das electriche Potential in einer Metallfläche dürfte auch durch das Hall'sche Phänomen, wie

es Ha
fremde

Es
auch
pole d
delt,
gleich

Aureo
Oxydr
je stär
Ersch
welche
denem

war d
reissu
sichtb

Oval
sich l

Ablen
einen

wir g
Wass

Platte

Atmo
rung

Anna
Poten

lenku
Theil

sie a
nimme

vorge
länge

der A

1
2
Wied

es Hall¹⁾ und v. Ettingshausen²⁾ studirten, weniger befremdend geworden sein.

Ebenso wie die centrale Aufreissungsscheibe, werden auch bei derselben Lage der Metallplatte gegen die Magnetpole die kreisförmigen Oxydringe in ovale Formen verwandelt, entsprechend der während der Erzeugung der Figuren gleichzeitig sichtbaren Ablenkung des Büschellichtes (der Aureole) nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze. Die ovalen Oxydringe sind äquatorial umsomehr in die Länge gezogen, je stärker die Einwirkung der magnetischen Kraft ist. Diese Erscheinung ist in den Figuren 31—33 Taf. VI abgebildet, welche bei verschieden starken Magnetkräften und verschiedenem Drucke in Luft erzeugt wurden. In allen drei Fällen war der Druck so gering, dass in der Mitte keine Aufreissungsscheibe, sondern nur eine gefärbte Oxydscheibe sichtbar war, welche durch den Magnet in ein langgestrecktes Oval verwandelt wurde. Bei höherem Drucke combiniren sich bekanntlich das erste und zweite Formelement, deren Ablenkungsrichtung übereinstimmt. Fig. 34 Taf. VI stellt einen solchen Fall dar. Bei den Oxydringen, welche, wie wir gezeigt haben, durch electrochemische Zersetzung des Wasserdampfes in der Atmosphäre zwischen Spitze und Platte entstehen und sich auch mit der Verdünnung der Atmosphäre erweitern und vermehren, bedarf es zur Erklärung ihrer magnetischen Formveränderung nicht erst der Annahme einer directen Einwirkung des Magnets auf das Potential, sondern hier genügt zu diesem Zwecke die Ablenkung der über der Platte befindlichen stromführenden Theilchen nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze, wie man sie an dem Büschellichte (der Aureole) thatsächlich wahrnimmt.

Wenn für die durch positiv electriche Entladung hervorgerufenen Oxydringe eine äquatoriale, einseitige Verlängerung und Verschiebung durch den Magnet, entsprechend der Ablenkung des positiven Büschellichtes nach dem Biot-

1) Hall, Amer. Journ. of Math. 2. 1879. Beibl. 4. p. 408 u. 736.

2) v. Ettingshausen, Wien. Ber. II. Abth. 81. p. 441. März-Heft 1880. Wied. Ann. 11. p. 432 u. 1044. 1890.

Laplace'schen Gesetze im voraus als wahrscheinlich zu erwarten war, so musste dagegen ein solches Verhalten bei den negativen blanken Scheiben und den über ihnen schwebenden Glimmlichtscheiben sehr überraschen. Hier wird jener Gegensatz im magnetischen Verhalten nicht wahrgenommen, welchen Plücker am negativen und positiven Lichte in Geissler'schen Röhren bei Anwendung von Drahtelectroden entdeckt hat, und der ihn veranlasste, das negative oder Glimmlicht als magnetisches Licht zu bezeichnen, weil es sich unter Einwirkung des Magnets in die magnetische Kraftlinie einstellt und dabei scheinbar nicht, wie das positive oder Büschellicht, dem Biot-Laplace'schen Gesetze folgt. Zwar haben Plücker und Hittorff durch Hülfs-hypothesen dieses eigenthümliche Verhalten des Glimmlichtes mit der Gültigkeit des Biot-Laplace'schen Gesetzes für dasselbe in Einklang zu bringen gesucht; dies hatte aber mehr auf die Auslegung, als auf die Wahrnehmung des erwähnten Gegensatzes zwischen Glimm- und Büschellicht Bezug, der bei Drahtelectroden in voller Schärfe hervortritt. Wir jedoch fanden bei der angegebenen Stellung einer Metallplatte zwischen Magnetpolen, dass die Glimmlicht- und die ihr entsprechende blanke Scheibe ebenso auf der negativen Platte, wie die rothe Büschellichtscheibe auf der positiven, äquatorial und einseitig, im Sinne der Ablenkung nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze verschoben und in die Länge gezogen wird. Die magnetische Modification der blanken und der ihr entsprechenden Glimmlichtscheibe unterscheidet sich von der einer Oxydscheibe mit Oxydringen nur durch den einen Umstand, dass, während die Eiformen der letzteren nach aussen, das ist nach den Enden ihrer grössten Durchmesser spitz zulaufen, man bei der blanken Scheibe an denselben Stellen sanft abgerundete Begrenzungen antrifft. Fig. 35 und 36 Taf. VI stellen dar die magnetische Veränderung blanker Scheiben bei hoher Verdünnung. In Fig. 35 Taf. VI reicht die äquatorial abgelenkte blanke Scheibe an den Rand der Platte, einer kleinen polirten Kupferplatte, und verbreitert sich an demselben; dagegen ist Fig. 36 Taf. VI erzeugt auf einem länglichen Metallstreifen in äquatorialer

Stellu
ständifalls
selbe
nach
sation
nehm
näher
dann
Erwe
axiale
Taf.
röhre
leiden
der P
Reciplung
ringe
Entla
in hö
spitze
unter
zug
gehen
der
Rich
gewö
Leid
ringe
Meta
rial
zur
dens
erzeu
schei
habe

Stellung, auf welchem die abgelenkte blanke Scheibe vollständig Platz hat.

Die Aufstreuungs- und Condensationsringe werden ebenfalls durch den Magnet beeinflusst, und zwar bewirkt derselbe auch hier eine einseitige und äquatoriale Ablenkung nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze. Bei den Condensationsringen muss man jedoch, um einen Effect wahrzunehmen, sehr starke Magnetkräfte unter möglichster Annäherung der Magnetpole in Anwendung bringen. Auch dann zeigen die Condensationsringe nur eine einseitige Erweiterung, ohne dass die kreisförmige Begrenzung an den axialen Stellen eine Aenderung bemerken lässt (Fig. 37 Taf. VI). Die einzelnen, von dem Metalle der Spitze herrührenden Partikelchen der Aufstreuungsringe dagegen erleiden eine sehr starke äquatoriale Ablenkung, sodass sie in der Regel über die Platte hinweg bis an die Glaswand des Recipienten geführt werden.

Diese Thatsache gibt einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Frage, ob die Aufstreuungs- und Condensationsringe als Wirkung der positiv oder der negativ electricen Entladung zu betrachten seien? Wie bekannt, erhält man in höchst verdünnten Gasen bei negativ electricer Platinspitze und bei Ausschluss alternirender Entladung auf einer unter der Spitze befindlichen Metallplatte einen feinen Ueberzug von Platin. Diese von negativ electricer Spitze ausgehenden Metalltheilchen werden jedoch durch den Magnet, der Ablenkung des Glimmlichtes entsprechend, in axialer Richtung an die Glaswand geführt; bei den von uns unter gewöhnlichem Luftdrucke durch alternirende Entladung der Leidener Flasche erzeugten Aufstreuungs- und Condensationsringen wurden dagegen die von der Spitze herrührenden Metalltheilchen, ebenso wie das Büschellicht, in äquatorialer Richtung an die Glaswand gebracht. Man ist daher zur Annahme berechtigt, dass die Aufstreuungs- und Condensationsringe ebenfalls durch positiv electriche Entladung erzeugt werden. Diese Voraussetzung erscheint um so wahrscheinlicher, als wir in vorliegender Abhandlung nachgewiesen haben, dass bei gewöhnlichem Luftdrucke eine Auf-

reissung und Wegschleuderung von Metalltheilchen von Metallplatten und Kugeln nur durch positiv electriche Entladung bewirkt wird, während unter denselben Umständen eine Wegführung von Metalltheilchen durch negativ electriche Entladung nicht beobachtet wird.

Schlussresultate. Es sei hier schliesslich noch eine kurze Zusammenstellung der von uns gewonnenen Resultate gegeben. Nach unseren Versuchen lassen die nach den verschiedensten Methoden erzeugten Ringfiguren vier bestimmte Formelemente erkennen, durch deren einzelnes oder combinirtes Auftreten sie hervorgebracht werden. Zwei von diesen Formelementen: die centrale Aufreissungsscheibe und die Oxydringe sind an das Ausströmen von positiver Electricität aus Metallplatte in Luft geknüpft, das dritte: die blanke Scheibe an das Ueberströmen von negativer Electricität; das vierte Formelement: die Ausstreuungs- und Condensationsringe, stammt seinem Materiale nach von der Spitze her, und auch hier dürfte es die positive Electricität sein, welche die festen Metalltheilchen losreisst.

Die electriche Ringfiguren entstehen somit nur durch zwei Wirkungen des von einer Metallspitze zu einer Metallplatte übergehenden electriche Funkens, nämlich einerseits durch electrochemische Zersetzung des in der Luft oder dem Gase enthaltenen Wasserdampfes, welche bei positiver Platte Oxydation, bei negativer Reduction bewirkt und andererseits durch Losreissung von Metalltheilchen der Spitze oder Platte unter dem ausschliesslichen Einflusse des positiven Potentials. Der letztere Umstand reiht die centrale Aufreissungsscheibe und die Aufstreuungs- und Condensationsringe in die Artunterschiede der positiven und negativen Electricität ein, und insbesondere steht er in guter Uebereinstimmung mit dem von G. Wiedemann und Rühlmann¹⁾ ausgesprochenen Satze: „dass zur Einleitung einer Entladung in eine Gasschicht an der positiven Electrode ein grösseres Potential

1) G. Wiedemann u. Rühlmann, Math. phys. Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 20. Oct. 1871. — Vgl. Plücker, Pogg. Ann. 107. p. 89. 1859; Reitlinger, Wien. Ber. 43. p. 531. 1861.

auf die auf der Flächeneinheit aufgehäufte Electricität erforderlich ist, als an der negativen Electrode.“

Die Anwendung des Magnets ergab, dass bei der oben angegebenen Stellung der Electroden und Magnetpole die auf der Metallplatte entstehenden Aufreissungsscheiben, Oxydationsringe und blanken Scheiben in äquatorialer Richtung abgelenkt werden, gemäss dem Biot-Laplace'schen Gesetze. Die von der Metallspitze innerhalb des Luftdruckes von sechs Atmosphären bis zu 10 mm durch positiv electrische Spannung abgerissenen Metalltheilchen werden ebenfalls in äquatorialer Richtung abgelenkt; die von der negativ electrischen Metallspitze in höchst verdünnten Räumen (unter 0,1 mm Druck) losgerissenen Metalltheilchen werden dagegen in axialer Richtung abgelenkt.

Erläuterung der Abbildungen.

1. Centrale Aufreissungsscheiben. (Positive Figuren.)

Fig. 1. Bei 4 Atmosph. Luftdruck, 3 mm Distanz, 5 Min. Stromdauer.

„ 2. „ 1 „ „ 8 „ „ 5 „ „

2. Oxydringe. (Positive Figuren.)

Fig. 3. Durch Wegblasen der Aureole entstanden.

„ 4. Bei 745 mm Luftdruck	}	3 mm Distanz, 10 Min. Stromdauer,
„ 5. „ 300 „ „		
„ 6. „ 150 „ „		
„ 7. In trockener Luft	}	745 mm Luftdruck, 15 Min. Stromdauer, 3 mm Distanz
„ 8. In nicht getrockneter Luft		
„ 9. Beim Maximum der Feuchtigkeit		

3. Blanke Scheiben. (Negative Figuren.)

Fig. 10. Bei 1,25 mm Luftdruck	}	10 mm Distanz, 15—25 Min. Stromdauer.
„ 11. „ 2,5 „ „		
„ 12. „ 40,0 „ „		
„ 13. „ 160 „ „		
„ 14. „ 190 „ „		
„ 15. „ 300 „ „		
„ 16. „ 600 „ „		
„ 17. „ 750 „ „		

4. Aufstreuungs- und Condensationsringe.

In Wasserstoffgas, mit Ruhmkorff und Leidener Flasche, auf Kupferplatten.

Fig. 18. Mit Aluminiumspitze. Farbe: weisslich.

- | | | |
|---------|---|--|
| " 19. " | Eisenspitze. | " rothbraun. |
| " 20. " | Platinspitze. | " violettbraun. |
| " 21. " | Kobaltspitze. | " violettbraun. |
| " 22. " | Silberspitze. | " tiefschwarz. Aussenkreis: grau. |
| " 23. " | Bleispitze. | " dunkelblau, veränderlich. |
| " 24. " | Antimonspitze. | " graublau, Aussenkreis: braunschwarz. |
| " 25. " | Palladiumspitze. | " tiefschwarz. |
| " 26. " | Ohne Leidener Flasche. Platinspitze auf Platinplatte. Farbe grau. | |

5. Gemischte Figuren.

Fig. 27. Mit dem Inductionsapparat.

- | | |
|---------|---------------------------------------|
| " 28. } | Mit der Holtz'schen Influenzmaschine. |
| " 29. } | |

6. Durch den Magnet abgelenkte Figuren.

Fig. 30. Aufreissungsscheiben mit verschiedenen starken Magnetkräften.

- | | |
|---------|---|
| " 31. } | bei Drucken von 20—0,5 mm mit verschiedenen starken Magnetkräften. |
| " 32. } | |
| " 33. } | |
| " 34. " | Gemischte, sogenannte positive Figur bei gewöhnlichem Luftdruck. |
| " 35. " | Negative Figur bei 3 mm Luftdruck, auf kleiner, runder Platte. |
| " 36. " | Negative Figur bei 0,5 mm Luftdruck, auf äquatorialem Metallstreifen. |
| " 37. " | Aufstreuungs- und Condensationsring mit Antimonspitze. |

VIII. Ueber die Abweichungen der Ampère'schen Theorie des Magnetismus von der Theorie der electromagnetischen Kräfte; von J. Stefan.

(Aus dem 79. Bd. der Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. II. Abth.; vom 17. April 1879; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die Theorie der electromagnetischen Kräfte geht von dem Satze aus, dass ein Stromelement auf einen Magnetpol eine zu der Ebene, in welcher beide enthalten sind, senkrecht gerichtete und im Pole selbst angreifende Kraft ausübt, und dass umgekehrt eine ebenso grosse vom Magnetpole ausgeübte Kraft im Stromelemente angreift derart, dass die beiden Kräfte ein

Kräfte
eines S
sich
der El
erhält
Theori
von A
alle n
richtet
genwir
welche
tirende
nach g
Diese
magne
Strom
D
bei d
liche
Geltun
Theori
selbe
mit R
ductio
aber i
schen
specie
Hinter
überfl
noch
tracht
père's
Form
I
Theor

1)
2)
3)

Kräftepaar bilden. Ersetzt man den Magnetpol durch den Pol eines Solenoides, dessen zweites Ende in unendlicher Distanz sich befindet und berechnet nach den Ampère'schen Gesetzen der Electrodynamik dessen Wirkung auf ein Stromelement, so erhält man dieselbe Kraft, welche die electromagnetische Theorie für die Wirkung des Magnetpols annimmt. Da die von Ampère angenommenen electrodynamischen Kräfte alle nach den Verbindungslinien der wirkenden Elemente gerichtet sind und dem Gesetze der gleichen Wirkung und Gegenwirkung entsprechen, so müssen umgekehrt die Kräfte, welche das Stromelement auf das Solenoid ausübt, eine resultirende Kraft geben, welche der früher betrachteten der Grösse nach gleich, der Richtung nach aber direct entgegengesetzt ist. Diese Kraft hat also ihren Angriffspunkt nicht der electromagnetischen Theorie entsprechend im Solenoidpole, sondern im Stromelemente.

Dieser Unterschied zwischen den beiden Theorien kommt bei der Discussion jener Versuche, durch welche continuirliche Rotationen von Magneten hervorgebracht werden, zur Geltung. Es hat schon Ampère¹⁾ das Verhältniss der beiden Theorien zu diesen Versuchen dargestellt, und ist später derselbe Gegenstand von Beer²⁾ und von Margules³⁾ zugleich mit Rücksicht auf die Theorie der sogenannten unipolaren Induction in Betrachtung genommen worden. Im allgemeinen aber ist zu bemerken, dass die Differenz zwischen der Ampère'schen und der electromagnetischen Theorie wenig beachtet und speciell die Ampère'sche Auffassung der Erscheinungen in den Hintergrund gedrängt worden ist. Es schien mir daher nicht überflüssig, das Verhältniss der beiden Theorien zu einander noch auf eine andere Art, als es bisher geschehen, zu betrachten. Zugleich soll die Untersuchung nicht auf die Ampère'sche Theorie beschränkt, sondern auf die allgemeinste Form der electrodynamischen Theorie ausgedehnt werden.

Ich glaube, dass die Abweichungen der electrodynamischen Theorie des Magnetismus von der Theorie der electromagne-

1) Ampère, Ann. de Chim. et de Phys. 37. p. 113. 1828.

2) Beer, Pogg. Ann. 96. p. 177. 1855.

3) Margules, Wien. Ber. 77. (II. Abth.) p. 805. 1878.

tischen Kräfte ihrem Wesen nach am klarsten hervortreten, wenn man nach beiden Theorien die Kräftepaare bestimmt, welche ein Stromelement auf einen Elementarmagnet ausübt.

Es stelle (Fig. 1) ef ein Stromelement, ns einen Elementarmagnet dar, beide seien zueinander parallel und zur Verbindungslinie r ihrer Mittelpunkte senkrecht.

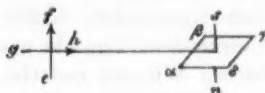


Fig. 1.

Wird ef von einem Strome i in der Richtung von e nach f durchflossen und bedeuten n und s den Nord- und Südpol des Magnetes mit den magnetischen Massen $+\mu$

und $-\mu$, so strebt nach dem Grundgesetze der electromagnetischen Action ef den Magnet senkrecht auf die Ebene (ef, r) , und zwar s vor, n hinter dieselbe zu stellen. Es übt ef auf ns ein Kräftepaar aus, dessen Moment durch:

$$\frac{ef \cdot i \cdot \mu \cdot \lambda}{r^3} = \frac{ef \cdot i \cdot m}{r^3}$$

bestimmt ist, wenn λ die Länge ns und $m = \mu \lambda$ das magnetische Moment des Magnetes bedeuten.

Ersetzt man ns nach der Ampère'schen Theorie des Magnetismus durch einen electrischen Strom, welcher eine unendlich kleine auf ns senkrecht stehende Fläche, etwa $\alpha\beta\gamma\delta$ umkreist, so sieht man unmittelbar, dass nach den von Ampère für die Wechselwirkung von Stromelementen aufgestellten Gesetzen ef auf den Strom $\alpha\beta\gamma\delta$ gar keine Wirkung ausüben kann, weil es auf allen Elementen des letzteren und zugleich auf r senkrecht steht.

Liegt die Axe des Magnetes in der Verbindungslinie r , so übt nach dem electromagnetischen Grundgesetze das Element ef (Fig. 2) dasselbe Kräftepaar



Fig. 2.

auf den Magnet aus, wie in dem früheren Falle. Für die jetzt angenommene Lage des Magnetes stimmt die Ampère'sche Theorie mit der electromagnetischen darin überein, dass nach ihr ef den Elementarstrom $\alpha\beta\gamma\delta$ ebenfalls und in gleichem Sinne zu drehen strebt, wie es die electromagnetische Theorie verlangt.

Es besteht nach Ampère zwischen ef und $\alpha\beta$ eine Anziehung, zwischen ef und $\gamma\delta$ eine Abstossung, und diese beiden Kräfte geben ein Paar, welches den Elementarstrom um eine zu ef parallele Axe dreht, sodass der mit $\alpha\beta\gamma\delta$ fest verbunden gedachte Punkt s vor die Ebene (ef, r) geführt wird.

Ist i' die Intensität des Stromes, welcher die Bahn $\alpha\beta\gamma\delta$ durchfliesst, so ist die von ef auf $\alpha\beta$ ausgeübte Kraft bestimmt durch $b \cdot ef \cdot i \cdot \alpha\beta \cdot i' / r^2$, ebenso gross, nur dem Zeichen nach verschieden ist die von ef auf $\gamma\delta$ ausgeübte Kraft. Das Moment der beiden kann also ausgedrückt werden durch:

$$- b \cdot \frac{ef \cdot i \cdot \alpha\beta \cdot i'}{r^2} \cdot \beta\gamma = - b \cdot \frac{ef \cdot i \cdot m}{r^2},$$

da das Product aus i' und der von diesem Strome umflossenen Fläche $\alpha\beta \cdot \beta\gamma$ gleich dem magnetischen Momente m des Magnetes ns gesetzt werden muss.

Für b , welches die der Anziehung zweier paralleler und auf ihrer Verbindungslinie senkrechter Elemente entsprechende Constante darstellt, ist -1 zu setzen, wenn man die Ströme i, i' nach electrodynamischem Maasse bestimmt, hingegen ist $b = -2$ zu nehmen, sobald i und i' in electromagnetischen Einheiten der Stromstärke ausgedrückt sein sollen. In letzterem Falle ist demnach der Ausdruck für das Moment des Kräftepaares $2ef \cdot i \cdot m / r^2$, also doppelt so gross, als nach der electromagnetischen Theorie.

Es ist noch ein dritter Fall zu betrachten. Ein in die Linie r fallendes Stromelement gh (Fig. 1) übt nach dem Grundgesetze der electromagnetischen Kräfte auf den Magnet ns kein Kräftepaar aus. Ersetzt man aber den Magnet ns durch den Strom $\alpha\beta\gamma\delta$, so erfolgt nach Ampère zwischen den Elementen gh und $\beta\gamma$ eine Abstossung zwischen den Elementen gh und $\delta\alpha$ eine Anziehung, und diese beiden Kräfte geben ein Kräftepaar, welches den Strom $\alpha\beta\gamma\delta$ um die Axe ns , also den Magnet, welchen $\alpha\beta\gamma\delta$ ersetzt, um seine eigene Axe dreht.

Ist i' die Intensität des Stromes, welcher $\alpha\beta\gamma\delta$ umfliesst, so ist die Abstossung zwischen gh und $\beta\gamma$ durch $a \cdot gh \cdot i \cdot \beta\gamma \cdot i' / r^2$ bestimmt, worin $a = 1/2$ oder $= 1$ zu setzen ist, je nachdem i

und i' nach der electrodynamischen oder electromagnetischen Einheit gemessen werden. Das Moment des von gh auf $\alpha\beta\gamma\delta$ ausgeübten Kräftepaars ist somit:

$$a \cdot \frac{gh \cdot i}{r^3} \cdot \alpha\beta \cdot \beta\gamma \cdot i' = a \cdot \frac{gh \cdot i \cdot m}{r^3},$$

worin wieder m das magnetische Moment des Magnetes ns bedeutet.

Die Ampère'sche Theorie des Magnetismus enthält also eine der Theorie der electromagnetischen Erscheinungen ganz fremde Art von Wirkung, nämlich die Drehung eines Elementarmagnetes um seine eigene Axe, und zwar ist diese Drehung eine continuirliche, da der Werth des Kräftepaars, während dieselbe vor sich geht, keine Veränderung erfährt.

Berechnet man die Wirkungen eines geschlossenen Stromes auf einen Elementarmagnet, so führen beide Theorien zu demselben Resultate. Die Antheile aber, welche die einzelnen Elemente des geschlossenen Stromes an der Gesamtwirkung haben, sind nach den beiden Theorien sehr verschieden.

Betrachten wir als Beispiel den in der verticalen Ebene des magnetischen Meridians stehenden Kreisstrom einer Tangentenboussole, so nehmen nach der electromagnetischen Theorie alle Elemente dieses Stromes gleichen Antheil an der Ablenkung der im Centrum angebrachten sehr kurzen Magnetnadel. Nach der Theorie von Ampère wirken die den verticalen Durchmesser des Kreises schneidenden Elemente auf die Nadel gar nicht, die an den Enden des horizontalen Durchmessers liegenden Elemente sind diejenigen, welche das stärkste Drehungsmoment liefern. Allgemein verhalten sich die von den einzelnen Elementen ausgeübten Momente wie die Quadrate der Cosinus jener Winkel, welche die zu den Elementen führenden Radien mit dem horizontalen Durchmesser bilden.

Als zweites Beispiel mag der Fall eines unendlich langen geradlinigen Stromes betrachtet werden, welcher einen ihm parallel gestellten Magnet zu drehen strebt. Nach der electromagnetischen Theorie wirkt dabei jenes Element am stärksten, welches dem Magnete am nächsten liegt. Nach der

Ampère'sche Theorie jene Kräftepaare sammelt

der e des M terer Strom werde die V die e auch Theor electr versch

des M magn Betrach auch einen demm

I. Be

trodys Ersch Um d zeichn eingest Strom diese auf il Kräfte

1)
Ann.

Ampère'schen Theorie wirkt dieses Element gar nicht, und jene zwei Elemente, deren Entfernung von dem Elementarmagnete $\frac{1}{3}$ mal grösser ist, als die kürzeste, liefern zu dem gesammten Drehungsmomente den grössten Beitrag.

Die im Vorhergehenden dargestellten Unterschiede zwischen der electromagnetischen Theorie und der Ampère'schen Theorie des Magnetismus bestehen jedoch nur für den Fall, dass letzterer Theorie die von Ampère für die Wechselwirkung von Stromelementen angenommenen Gesetze zu Grunde gelegt werden. Die Erklärung der magnetischen Erscheinungen durch die Wirkungen von electricen Strömen ist jedoch nicht an die electrodynamische Theorie Ampère's gebunden, sie kann auch aus jeder anderen der möglichen electrodynamischen Theorien abgeleitet werden. Die Differenzpunkte zwischen der electromagnetischen und electrodynamischen Theorie sind aber verschieden je nach der Art der letzteren.

Ich will nun im Folgenden die electrodynamische Theorie des Magnetismus in ihrer allgemeinsten Form mit der electromagnetischen Theorie vergleichen. Es genügt jedoch dazu die Betrachtung der Kräftepaare allein nicht, sondern es müssen auch die Summen der Kräfte, welche ein Stromelement auf einen Elementarstrom ausübt, untersucht werden. Es zerfällt demnach die Aufgabe in zwei Theile.

I. Berechnung der Kräfte, welche ein Stromelement auf einen Elementarstrom ausübt.

In meiner Abhandlung über die Grundformeln der Electrodynamik¹⁾ habe ich gezeigt, dass sich die electrodynamischen Erscheinungen aus vier elementaren Kräften ableiten lassen. Um diese Kräfte kurz definiren zu können, habe ich die Bezeichnungen „longitudinale und transversale Stromelemente“ eingeführt. Diese Namen beziehen sich auf die Lage eines Stromelementes gegen die Verbindungslinie zweier. Ein in diese Verbindungslinie fallendes Element heisst longitudinal, ein auf ihr senkrecht stehendes transversal. Die vier elementaren Kräfte sind folgende:

1) Stefan, Wien. Ber. **59**. II. Abth. p. 693—769. 1869.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XII.

1. Die Kraft, welche ein longitudinales Element auf ein anderes longitudinales ausübt. Sie ist nach der Verbindungslinie der beiden gerichtet.

2. Die Kraft, welche ein transversales Element auf ein anderes transversales und zu ihm paralleles ausübt. Sie ist ebenfalls nach der Verbindungslinie der beiden gerichtet.

3. Die Kraft, welche ein transversales auf ein longitudinales Element ausübt. Ihre Richtung ist der des transversalen Elementes parallel.

4. Die Kraft, welche ein longitudinales auf ein transversales Element ausübt. Ihre Richtung ist der des transversalen Elementes parallel.

Alle diese Kräfte sind dem Producte aus den Längen der Elemente und den Intensitäten der sie durchfliessenden Ströme direct, dem Quadrate der Distanz der Elemente umgekehrt proportional. Die Intensitäten der einzelnen Kräfte sind bei denselben Werthen der eben angeführten Grössen verschieden und durch vier spezifische Coëfficienten bestimmt, welche ich mit a, b, c, d bezeichnet habe.

Die Kräfte, welche ein beliebig gelegenes Element auf ein zweites ausübt, werden aus den vier elementaren Kräften dadurch gefunden, dass man die Stromelemente durch ihre longitudinalen und transversalen Componenten ersetzt.

Sind zwei Stromelemente ds und ds' gegeben, die mit der von ds zu ds' führenden Verbindungslinie r die Winkel θ und θ' bilden, so sind die longitudinalen Componenten dieser Elemente $ds \cos \theta$ und $ds' \cos \theta'$, die transversalen $ds \sin \theta$ und $ds' \sin \theta'$. Es übt $ds \cos \theta$ auf $ds' \cos \theta'$ eine Kraft $a.ii'dsds'/r^2 \cdot \cos \theta \cos \theta'$ in der Richtung von r aus. Ferner übt $ds \cos \theta$ auf $ds' \sin \theta'$ eine Kraft $d.ii'dsds'/r^2 \cdot \cos \theta \sin \theta'$ aus, welche mit $ds' \sin \theta'$ gleiche Richtung hat. Die transversale Componente $ds \sin \theta$ übt auf $ds \cos \theta'$ eine Kraft $c.ii'dsds'/r^2 \cdot \sin \theta \cos \theta'$ aus, die zur Richtung von $ds \sin \theta$ parallel ist. Endlich wirkt noch $ds \sin \theta$ auf die zu $ds \sin \theta$ parallele Componente von $ds' \sin \theta'$ mit einer nach r gerichteten Kraft. Letztere Componente ist $ds' \sin \theta \cos \omega$, wenn ω den Winkel zwischen den Ebenen (r, ds) und (r, ds') bedeutet. Die Grösse der Kraft ist demnach $b.ii'dsds'/r^2 \cdot \sin \theta \sin \theta' \cos \omega$.

Zur Lösung von Aufgaben allgemeinerer Art ist es jedoch nothwendig, die Ausdrücke für die Componenten dieser Kräfte nach drei aufeinander senkrechten Richtungen im Raume, nach den drei Coordinatenaxen zu kennen. Bildet r die Winkel λ , μ , ν mit diesen Axen, so erhält man für die durch die Constanten a und b gekennzeichneten Kräfte die verlangten Componenten durch Multiplication dieser Kräfte mit den Cosinus der Winkel λ , μ , ν .

Die Richtung der durch die Constante c bestimmten Kraft ist parallel zu der auf r senkrecht stehenden Linie $ds \sin \theta$. Die Winkel u , v , w , welche diese Linie mit den Coordinatenaxen einschliesst, lassen sich durch die Winkel α , β , γ ausdrücken, welche die Richtung von ds mit den Axen einschliesst. Da die Projection von ds auf die Axe x gleich ist der Summe der Projectionen der zwei Componenten $ds \cos \theta$ und $ds \sin \theta$ auf dieselbe Axe, so ist:

$$\cos \alpha = \cos \theta \cos \lambda + \sin \theta \cos u.$$

Diese Gleichung bestimmt $\cos u$, und zwei analoge Gleichungen geben $\cos v$, $\cos w$.

In gleicher Weise kann man die Winkel u' , v' , w' , welche die mit $ds' \sin \theta'$ gleich gerichtete, durch d bestimmte Kraft mit den Axen bildet, durch die Winkel α' , β' , γ' ausdrücken, welche ds' mit den Axen einschliesst, indem die Gleichung:

$$\cos \alpha' = \cos \theta' \cos \lambda + \sin \theta' \cos u'$$

mit den zwei anderen analogen besteht.

Die zu der Axe der x parallelen Componenten der vier Kräfte sind sonach durch folgende Ausdrücke bestimmt:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} a \cdot \frac{ii' ds ds'}{r^2} \cdot \cos \theta \cos \theta' \cos \lambda \\ b \cdot \frac{ii' ds ds'}{r^2} \sin \theta \sin \theta' \cos w \cos \lambda \\ c \cdot \frac{ii' dt ds'}{r^3} (\cos \theta' \cos \alpha - \cos \theta \cos \theta' \cos \lambda) \\ d \cdot \frac{ii' ds ds'}{r^3} (\cos \theta \cos \alpha' - \cos \theta \cos \theta' \cos \lambda). \end{array} \right.$$

Die letzten zwei Ausdrücke kann man übrigens auch erhalten, wenn man jede der zwei transversal wirkenden Kräfte

durch eine nach r , und eine nach ds , beziehungsweise ds' gerichtete ersetzt.

Führt man statt des Winkels ω den Winkel ε ein, welchen die Richtungen von ds und ds' miteinander bilden, so lässt sich die Summe der vier Componenten darstellen durch:

$$(2) \quad \left\{ \frac{ii' ds ds'}{r^2} [(a-b-c-d) \cos \theta \cos \theta' \cos \lambda + b \cos \varepsilon \cos \lambda + c \cos \theta' \cos \alpha + d \cos \theta \cos \alpha] \right\}.$$

Dies ist die Formel (6) der citirten Abhandlung. Ich habe diese Formel noch in eine andere Gestalt gebracht, welche besonders zur Berechnung der Kräfte, welche von einem Elemente auf eine geschlossene Leitung oder umgekehrt ausgeübt werden, geeignet ist, nämlich in folgende:

$$(3) \quad ii' ds ds' \left[m \frac{d^2}{ds ds'} \left(\frac{x'-x}{r} \right) + n \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx'}{ds} + p \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx}{ds} + q \frac{x'-x}{r^3} \cos \varepsilon \right].$$

Es ist dies die Formel (10) der Abhandlung über die Grundformeln der Electrodynamik. Darin bedeuten m, n, p, q aus den Constanten a, b, c, d zusammengesetzte Ausdrücke, welche durch folgende Gleichungen bestimmt sind:

$$(4) \quad \begin{cases} 3m = -a + b + c + d & 3p = -a + b - 2c + d \\ 3n = +a - b - c + 2d & 3q = +a + 2b - c - d. \end{cases}$$

In derselben Abhandlung habe ich nachgewiesen, dass aus der gesammten Erfahrung über electrodynamische Wirkungen nur eine Bestimmungsgleichung für die vier Constanten a, b, c, d resultire, nämlich die Gleichung:

$$(5) \quad p = q \text{ oder } 2a + b + c - 2d = 0.$$

Die Werthe der Constanten a, b, c, d sind auch abhängig von den gewählten Maasseinheiten. Dadurch, dass man bestimmte Einheiten einführt, gewinnt man noch eine zweite Gleichung. Diese ist:

$$(6) \quad q = -\frac{1}{2} \text{ oder } a + 2b - c - d = -\frac{1}{2},$$

wenn die Stromintensitäten in electrodynamischen Maassen ausgedrückt werden. Werden dieselben jedoch auf die electromagnetische Maasseinheit bezogen, so ist die letztere Bestimmungsgleichung zu ersetzen durch:

$$(7) \quad q = -1 \text{ oder } a + 2b - c - d = -3.$$

Die Gleichungen (5) und (6) oder statt der letzteren (7) sind die einzigen Bedingungen, an welche man bei der Wahl der Werthe a, b, c, d gebunden ist.

Um die Summe aller zur Axe der x parallelen Kräfte, welche ein Stromelement ds auf eine geschlossene Leitung s' ausübt, zu erhalten, hat man den Ausdruck (3) über die geschlossene Bahn s' zu integrieren. Die mit m und p multiplicirten Glieder fallen dabei weg, weil sie vollständige Differentiale nach s' sind. Es bleibt zu $ii' ds$ nur der Factor:

$$(8) \quad n \int \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx'}{ds'} ds' + q \int \frac{x' - x}{r^3} \cos \varepsilon ds'$$

zu berechnen übrig.

Wäre statt der gegenwärtigen die umgekehrte Aufgabe, die Bestimmung der Kräfte, welche die Leitung s' auf das Element ds ausübt, vorgelegt, so hätte man zuerst die Formel (3) durch jene zu ersetzen, welche die von dem Elemente ds' auf das Element ds ausgeübte Kraftcomponente darstellt, also durch:

$$ii' ds ds' \left[-m \frac{d^2}{ds ds'} \left(\frac{x' - x}{r} \right) + n \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx}{ds} + p \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx'}{ds'} - q \frac{x' - x}{r^3} \cos \varepsilon \right].$$

Bei der Integration nach s' fallen jetzt die mit m und n multiplicirten Glieder aus, es bleibt bei $ii' ds$ der Factor:

$$(9) \quad p \int \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx'}{ds'} ds' - q \int \frac{x' - x}{r^3} \cos \varepsilon ds'$$

und dieser liefert, da $p = q$ und q durch die Gleichung (6) oder (7) bestimmt ist, für alle electrodynamischen Theorien denselben Werth.

Bringt man den Ausdruck (8) in die Form:

$$(n + q) \int \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx'}{ds'} ds + q \left[\int \frac{x' - x}{r^3} \cos \varepsilon ds' - \int \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx'}{ds'} ds' \right],$$

so ist der mit q multiplicirte Theil dem absoluten Werthe nach gleich dem Ausdrucke (9), dem Zeichen nach aber demselben entgegengesetzt.

Der Ausdruck für die Kraft, welche ein Stromelement auf

einen geschlossenen Leiter ausübt, besteht demnach aus zwei Theilen. Der eine Theil:

$$(10) \quad q \int \left[\frac{x' - x}{r^3} \cos \varepsilon - \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx'}{ds} \right] ds'$$

ist für alle electrodynamischen Theorien derselbe und ist dem absoluten Werthe nach gleich, dem Zeichen nach entgegengesetzt demjenigen, welcher die von dem geschlossenen Leiter auf das Stromelement ausgeübte Kraft darstellt. Der andere Theil:

$$(n + q) \int \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx'}{ds} ds'$$

ist derjenige, durch den sich die verschiedenen Theorien von einander unterscheiden. Dieser Theil ist zugleich derjenige, durch welchen sich diese Theorien von der electromagnetischen unterscheiden, da letztere für die von einem Elementarmagnet auf ein Stromelement ausgeübte Kraft denselben Ausdruck liefert, welchen die electrodynamischen Theorien für die Wirkung eines Elementarstromes auf ein Stromelement geben.

Es ist aber nach den Gleichungen (4):

$$3(n + q) = 2a + b - 2c + d$$

und mit Rücksicht auf die Gleichung (5):

$$3(n + q) = -3c + 3d,$$

also:

$$n + q = d - c.$$

Der Unterschied zwischen der electromagnetischen Theorie und der electrodynamischen ist daher in Bezug auf die von einem Stromelemente auf einen Elementarmagnet ausgeübten Kräfte durch den Ausdruck:

$$(11) \quad (d - c) \int \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dx'}{ds} ds' \quad \text{bestimmt.}$$

Die Ampère'sche Theorie enthält die den Constanten d und c entsprechenden Kräfte nicht, sie steht daher bezüglich der Ausdrücke für die Kräfte mit der electromagnetischen Theorie in vollständiger Uebereinstimmung.

Diese Uebereinstimmung besteht aber auch noch für die Theorien, welche transversal wirkende Kräfte enthalten, sobald diese Kräfte der Bedingung:

$$c = d$$

genügen. Diese Bedingung ist gleichbedeutend mit der, dass die zwischen zwei Stromelementen thätigen Kräfte den gemeinschaftlichen Schwerpunkt der Elemente nicht progressiv zu bewegen vermögen, also sich entweder gegenseitig aufheben oder sich auf ein Kräftepaar reduciren. Diese Bedingung wird eben auch von den in der electromagnetischen Theorie eingeführten Kräften erfüllt.

Der Ausdruck (10) lässt sich, wie bekannt, zunächst für den Fall, als s' eine sehr kleine ebene Fläche umkreist, leicht berechnen, und auf diesen Fall lässt sich auch der allgemeine einer beliebigen geschlossenen Bahn zurückführen. Führt man:

$$\cos \varepsilon = \cos \alpha \frac{dx'}{ds} + \cos \beta \frac{dy'}{ds} + \cos \gamma \frac{dz'}{ds}$$

ein, so kann man das in (10) vorkommende Integral darstellen durch:

$$\frac{d}{dx} \int \frac{\cos \alpha dx' + \cos \beta dy' + \cos \gamma dz'}{r} - \frac{d}{ds} \int \frac{dx'}{r}.$$

Die nach der Leitung ds' auszuführenden Integrationen bestehen also in der Bestimmung der Integrale:

$$A = \int \frac{dx'}{r}, \quad B = \int \frac{dy'}{r}, \quad C = \int \frac{dz'}{r}.$$

Die zu berechnende Grösse erhält demnach die Form:

$$\cos \alpha \frac{dA}{dx} + \cos \beta \frac{dB}{dx} + \cos \gamma \frac{dC}{dx} - \frac{dA}{ds},$$

oder da:

$$\frac{d}{ds} = \cos \alpha \frac{d}{dx} + \cos \beta \frac{d}{dy} + \cos \gamma \frac{d}{dz}$$

ist, die Form:

$$\cos \gamma \left(\frac{dC}{dx} - \frac{dA}{dz} \right) - \cos \beta \left(\frac{dA}{dy} - \frac{dB}{dx} \right).$$

Es werde in der sehr kleinen von s' umschriebenen Fläche ein Punkt, etwa der Schwerpunkt der Fläche, gewählt, seine Coordinaten seien a', b', c' . Durch ihn werden drei zu den Axen x, y, z parallele Axen gelegt und bezüglich dieses neuen Axensystems seien ξ', η', ζ' die dem Stromelemente ds' entsprechenden Coordinaten, sodass:

$$x' = a' + \xi', \quad y' = b' + \eta', \quad z' = c' + \zeta'.$$

Die Distanz der Punkte x, y, z und a', b', c' soll R heissen, λ_1, μ_1, ν_1 sollen die Winkel sein, welche R mit den Coordinatenaxen einschliesst. Es bestehen sonach folgende Gleichungen:

$$R \cos \lambda_1 = a' - x, \quad R \cos \mu_1 = b' - y, \quad R \cos \nu_1 = c' - z,$$

$$R^2 = (a' - x)^2 + (b' - y)^2 + (c' - z)^2,$$

$$r^2 = R^2 - 2R(\xi' \cos \lambda_1 + \eta' \cos \mu_1 + \zeta' \cos \nu_1) + \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2.$$

Mit Beschränkung auf die Glieder erster Ordnung wird:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{R} - \frac{\xi' \cos \lambda_1 + \eta' \cos \mu_1 + \zeta' \cos \nu_1}{R^2}.$$

Die Integrale A, B, C kann man nach Einführung der neuen Coordinaten auch in folgender Weise anschreiben:

$$A = \int \frac{d\xi'}{r}, \quad B = \int \frac{d\eta'}{r}, \quad C = \int \frac{d\zeta'}{r}.$$

Nach Einsetzung des obigen Ausdruckes für $1/r$ kommen zunächst die Integrale von $d\xi', d\eta', d\zeta', \xi'd\xi', \eta'd\eta', \zeta'd\zeta'$ vor, welche alle über die geschlossene Contour s' genommen, $= 0$ sind. Es bleiben noch die Integrale von $\eta'd\xi', \xi'd\eta'$ u. s. w. übrig. Diese bedeuten die Projectionen der von s' umschlossenen Fläche auf die Coordinatenebenen. Ist der Inhalt dieser Fläche f' , und bezeichnet man die Winkel, welche die Normale zu f' mit den Coordinatenaxen bildet, mit $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$, so bestehen folgende Gleichungen:

$$\int \eta' d\zeta' = - \int \zeta' d\eta' = f' \cos \alpha_1 \quad \int \zeta' d\xi' = - \int \xi' d\zeta' = f' \cos \beta_1$$

$$\int \xi' d\eta' = - \int \eta' d\xi' = f' \cos \gamma_1.$$

Somit wird:

$$A = \frac{f'}{R^2} (\cos \mu \cos \gamma_1 - \cos \nu \cos \beta_1)$$

$$B = \frac{f'}{R^2} (\cos \nu \cos \alpha_1 - \cos \lambda \cos \gamma_1)$$

$$C = \frac{f'}{R^2} (\cos \lambda \cos \beta_1 - \cos \mu \cos \alpha_1).$$

Man kann diese Formeln noch in einer anderen Weise ausdrücken, wenn man:

$$\cos \lambda_1 = \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{R} \right), \quad \cos \mu_1 = \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{R} \right), \quad \cos \nu_1 = \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{R} \right)$$

einführt, also:

$$A = f' \cos \gamma_1 \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{R} \right) - f' \cos \beta_1 \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{R} \right)$$

$$B = f' \cos \alpha_1 \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{R} \right) - f' \cos \gamma_1 \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{R} \right)$$

$$C = f' \cos \beta_1 \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{R} \right) - f' \cos \alpha_1 \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{R} \right)$$

schreibt. Diese Werthe liefern nunmehr die Formel:

$$\frac{dC}{dx} - \frac{dA}{dz} = -f' \frac{d}{dy} \left[\cos \alpha_1 \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{R} \right) + \cos \beta_1 \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{R} \right) + \cos \gamma_1 \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{R} \right) \right],$$

bei deren Ableitung von der Relation:

$$\frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{1}{R} \right) + \frac{d^2}{dy^2} \left(\frac{1}{R} \right) + \frac{d^2}{dz^2} \left(\frac{1}{R} \right) = 0$$

Gebrauch gemacht ist.

Die Differentialquotienten von $1/R$ nach x, y, z kann man durch die negativen Differentialquotienten derselben Grösse nach a', b', c' ersetzen. Ferner kann man, mit n' die zur Fläche f' errichtete Normale bezeichnend:

$$\cos \alpha_1 = \frac{da'}{dn'}, \quad \cos \beta_1 = \frac{db'}{dn'}, \quad \cos \gamma_1 = \frac{dc'}{dn'},$$

$$\cos \alpha_1 \frac{d}{da'} \left(\frac{1}{R} \right) + \cos \beta_1 \frac{d}{db'} \left(\frac{1}{R} \right) + \cos \gamma_1 \frac{d}{dc'} \left(\frac{1}{R} \right) = \frac{d}{dn'} \left(\frac{1}{R} \right)$$

und somit: $\frac{dC}{dx} - \frac{dA}{dz} = f' \frac{d^2}{dn' dy} \left(\frac{1}{R} \right)$ setzen.

Auf dieselbe Weise findet man:

$$\frac{dA}{dy} - \frac{dB}{dx} = f' \frac{d^2}{dn' dz} \left(\frac{1}{R} \right).$$

Das in (10) vorkommende Integral ist demnach bestimmt durch:

$$\frac{d}{dn'} \left[\cos \gamma \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{R} \right) - \cos \beta \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{R} \right) \right].$$

Das in (11) vorkommende Integral ist:

$$\frac{dA}{ds} = \frac{d}{ds} \left[\cos \gamma_1 \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{R} \right) - \cos \beta_1 \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{R} \right) \right].$$

Sonach erhält man für die der Axe der x parallele Componente der Kraft, welche ein Stromelement auf einen Elementarstrom ausübt, eine Grösse, bestimmt durch das Product aus $ids, i'f/R^2$ und dem Factor:

$$(d-c) \frac{d}{ds} \left[\cos \gamma_1 \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{R} \right) - \cos \beta_1 \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{R} \right) \right] \\ + q \frac{d}{dn} \left[\cos \gamma \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{R} \right) - \cos \beta \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{R} \right) \right].$$

Zur Berechnung specieller Aufgaben ist es bequemer, diesen Ausdruck als Function der Winkel, welche die Lagen des Stromelementes und des Elementarstromes bestimmen, zu haben. Es sollen noch die Winkel δ und δ_1 eingeführt werden, welche ds und die Axe des Elementarstromes mit R bilden. Die Cosinus derselben sind durch die Gleichungen:

$$\cos \delta = \cos \alpha \cos \lambda_1 + \cos \beta \cos \mu_1 + \cos \gamma \cos \nu_1 \\ \cos \delta_1 = \cos \alpha_1 \cos \lambda_1 + \cos \beta_1 \cos \mu_1 + \cos \gamma_1 \cos \nu_1$$

gegeben.

Der obige Factor lässt sich dann durch:

$$(c-d) [\cos \beta \cos \gamma_1 - \cos \gamma \cos \beta_1 + 3 \cos \delta (\cos \beta_1 \cos \nu_1 - \cos \gamma_1 \cos \mu_1)] \\ + q [\cos \beta \cos \gamma_1 - \cos \gamma \cos \beta_1 - 3 \cos \delta (\cos \beta \cos \nu_1 - \cos \gamma \cos \mu_1)]$$

darstellen, und erhält man daraus durch cyclische Vertauschung der Winkel die Formeln für die Componenten nach den beiden anderen Axen.

II. Berechnung der Kräftepaare, welche ein Stromelement auf einen Elementarstrom ausübt.

Es werde innerhalb der vom Strome s' umkreisten Fläche der Schwerpunkt, dessen Coordinaten a', b', c' sind, als Anfangspunkt der Coordinaten ξ', η', ζ' , welche zu dem Elemente ds' gehören, gewählt. Sind dX', dY', dZ' die von ds auf das Element ds' ausgeübten Kräfte, so sind:

$$dZ' \cdot \eta' - dY' \cdot \zeta', \quad dX' \cdot \zeta' - dZ' \cdot \xi', \quad dY' \cdot \xi' - dX' \cdot \eta'$$

die Momente, mit welchen diese Kräfte den Elementarstrom um drei durch den Schwerpunkt gehende Axen zu drehen streben. Um die gesammten Drehungsmomente zu erfahren, hat man die obigen Ausdrücke über die ganze Leitung s' zu summieren.

Um speciell das für die Axe der x geltende Moment zu finden, hat man sonach das Integral von $dZ' \cdot \eta' - dY' \cdot \zeta'$ zu bilden. Die Werthe von dY' und dZ' sind nach der Formel (2) bestimmt durch:

$$dY' = \frac{ii' ds ds'}{r^2} [(a-b-c-d) \cos \theta \cos \theta' \cos \mu + b \cos \varepsilon \cos \mu + c \cos \theta' \cos \beta + d \cos \theta \cos \beta]$$

$$dZ' = \frac{ii' ds ds'}{r^2} [(a-b-c-d) \cos \theta \cos \theta' \cos \nu + b \cos \varepsilon \cos \nu + c \cos \theta' \cos \gamma + d \cos \theta \cos \gamma].$$

Setzt man in diesen Formeln:

$$\cos \mu = \frac{b' + \eta' - y}{r}, \quad \cos \nu = \frac{c' + \zeta' - z}{r},$$

$$\cos \beta = \frac{d \eta'}{d \varepsilon'}, \quad \cos \gamma = \frac{d \zeta'}{d \varepsilon'},$$

und bildet die Ausdrücke für die Momente, so enthalten diese folgende vier Integrale:

$$\text{I. } \int \frac{\cos \theta \cos \theta'}{r^3} [(c' - z) \eta' - (b' - y) \zeta'] ds',$$

$$\text{II. } \int \frac{\cos \varepsilon}{r^3} [(c' - z) \eta' - (b' - y) \zeta'] ds',$$

$$\text{III. } \int \frac{\cos \theta'}{r^3} [\cos \gamma \cdot \eta' - \cos \beta \cdot \zeta'] ds',$$

$$\text{IV. } \int \frac{\cos \theta}{r^3} [\eta' d\zeta' - \zeta' d\eta'].$$

Wenn der Strom s' eine sehr kleine Fläche umkreist, so kann man in diesen Integralen R für r setzen und statt der Winkel, welche r mit den Axen bildet, jene einführen, unter welchen R gegen die Axen geneigt ist. Demgemäss ist zunächst $\cos \theta = \cos \delta$ anzunehmen, und ferner:

$$\cos \theta' ds' = \cos \lambda_1 d\xi' + \cos \mu_1 d\eta' + \cos \nu_1 d\zeta'$$

zu setzen.

Man findet nun leicht, dass sich obige Integrale auf folgende Ausdrücke reduciren:

$$\text{I. } \frac{f \cos \delta}{R^2} (\cos \alpha_1 - \cos \lambda_1 \cos \delta_1)$$

$$\text{II. } \frac{f}{R^2} (\cos \alpha_1 \cos \delta - \cos \alpha \cos \delta_1)$$

$$\text{III. } \frac{f}{R^2} (\cos \alpha_1 \cos \delta - \cos \lambda \cos \varepsilon_1)$$

$$\text{IV. } \frac{f}{R^2} \cdot 2 \cos \alpha_1 \cos \delta.$$

Darin ist ein neuer Winkel ε_1 eingeführt, es ist der Winkel, welchen ds mit der Axe des Elementarstromes einschliesst. Sein Cosinus ist bestimmt durch die Gleichung:

$$\cos \varepsilon_1 = \cos \alpha \cos \alpha_1 + \cos \beta \cos \beta_1 + \cos \gamma \cos \gamma_1.$$

Man erhält sonach für das gesuchte Drehungsmoment eine Grösse, welche durch das Product aus $ids \cdot if' / R^2$ in den Ausdruck:

$$(a + d) \cos \alpha_1 \cos \delta - (a - b - c - d) \cos \lambda_1 \cos \delta \cos \delta_1 - b \cos \alpha \cos \delta_1 - c \cos \lambda_1 \cos \varepsilon_1$$

bestimmt ist.

Die electromagnetische Theorie liefert für das nach der Axe der x zerlegte Kräftepaar, welches ds auf einen Elementarmagnet ausübt, eine Formel, welche $idsm/R^2$ als den einen, und:

$$\cos \alpha \cos \delta_1 - \cos \lambda_1 \cos \varepsilon_1$$

als zweiten Factor enthält.

Der Vergleich dieses Factors mit dem aus der electrodynamischen Theorie abgeleiteten lehrt, dass die beiden nur unter der Annahme:

$$a = 0, d = 0, b + c = 0$$

zusammenfallen, eine Annahme, die, wie ich in der schon öfter citirten Abhandlung gezeigt habe, mit der Grassmann'schen Formel einerlei ist.

Diese Theorie ist daher die einzige, welche dieselben Kräftepaare, wie die electromagnetische Theorie liefert. Wie aber im Vorhergehenden nachgewiesen worden ist, stimmen mit der letzteren in Bezug auf die Ausdrücke für die Kräfte nur jene electrodynamischen Theorien überein, in welchen die Bedingung $c = d$ erfüllt ist. Dies ist in der Grassmann'schen, in welcher $d = 0$ und c von Null verschieden angenommen ist, nicht der Fall, sie weicht also von der electromagnetischen in den Ausdrücken für die Kräfte ab.

Es folgt somit das Resultat, dass von den electrodynamischen Theorien des Magnetismus gar keine mit der electromagnetischen Theorie in vollständiger Uebereinstimmung steht.

Von den Theorien, welche für die Kräfte dieselben Ausdrücke liefern, wie die electromagnetische, steht der letzteren

jene am
mit de
 $d = 1/2$
electro
wählt.
unter A

bestimm

Die
tromag
Dieses
eines
Elemen
samme
Es rül
her, u
Nach
Comp
selben
Axe
Art d
auch
Punk

2
gehen
Strom
fache
die G
in de
Theo
Elem
ähnli
ment
man
unte
Fläc

jene am nächsten, welche alle vier elementaren Kräfte annimmt mit den specifischen Intensitäten $a = 1/2$, $b = -1/2$, $c = 1/2$, $d = 1/2$ oder $a=1$, $b=-1$, $c=1$, $d=1$, je nachdem man das electrodynamische oder das electromagnetische Strommaass wählt. Das nach der Axe der x geschätzte Kräftepaar ist dann unter Anwendung des letzteren Strommaasses durch den Factor

$$2 \cos \alpha_1 \cos \delta + \cos \alpha \cos \delta_1 - \cos \lambda_1 \cos \varepsilon_1$$

bestimmt.

Dieser Factor unterscheidet sich von dem aus der electromagnetischen Theorie abgeleiteten durch das erste Glied. Dieses stellt die nach der Axe der x genommene Componente eines Kräftepaares dar, dessen Axe mit der Normale zum Elementarstrom, also mit der magnetischen Axe des Magnetes zusammenfällt. Der absolute Betrag dieses Paares ist $2 \iint f' / R^2 ds \cos \delta$. Es rührt von der in die Linie R fallenden Componente von ds her, und sucht den Elementarstrom um dessen Axe zu drehen. Nach der electromagnetischen Theorie kann die longitudinale Componente $ds \cos \theta$ kein Kräftepaar liefern, es kommt in derselben auch eine Drehung eines Elementarmagnetes um seine Axe nicht vor. Letzteres ist, abgesehen von der besonderen Art der zur Begründung der Theorie verwendeten Thatsachen, auch schon dadurch bedingt, dass die magnetischen Pole als Punkte betrachtet werden.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass die im Vorhergehenden angegebene Berechnung der Kräftepaare, welche ein Stromelement auf einen Elementarstrom ausübt, in viel einfacherer Weise sich ausführen lässt, wenn man dem letzteren die Gestalt eines unendlich kleinen Rechteckes verleiht, wie es in der Einleitung bei der Vergleichung der electromagnetischen Theorie mit der Ampère'schen gemacht wurde.

Die drehende Wirkung eines Stromelementes auf einen Elementarstrom lässt sich nämlich auf vier einfache Fälle, ähnlich wie es bezüglich der Kräfte zwischen zwei Stromelementen der Fall ist, zurückführen. Denn, sowie letztere, kann man auch die Elementarströme in Componenten zerlegen, unter welchen die Projectionen der von dem Strome umkreisten Fläche auf bestimmte Ebenen zu verstehen sind.

Die erwähnten vier elementaren Fälle sind durch die in der Einleitung enthaltenen zwei Figuren dargestellt.

1. Ein longitudinales Element gh wirkt auf einen Elementarstrom $\alpha\beta\gamma\delta$ mit ebenfalls longitudinaler Axe (Fig. 2) drehend durch die auf $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$, $\delta\alpha$ wirkenden durch die Constante d characterisirten Kräfte. Die Drehung geschieht um die mit R zusammenfallende Axe des Elementarstromes mit einem Momente, welches durch $2d \cdot i'gh \cdot i' \alpha\beta\gamma\delta$ bestimmt ist.

2. Ein longitudinales Element gh wirkt auf einen Elementarstrom mit transversaler Axe (Fig. 1) drehend durch die auf $\beta\gamma$ und $\delta\alpha$ ausgeübte Abstossung und Anziehung und durch die auf $\alpha\beta$, $\gamma\delta$ wirkenden transversalen durch die Constante d characterisirten Kräfte. Die Drehung geschieht wieder um die Axe des Elementarstromes mit einem Momente $(a+d)igh \cdot i' \alpha\beta\gamma\delta$.

3. Ein transversales Element ef wirkt auf einen Elementarstrom $\alpha\gamma\beta\delta$ mit longitudinaler Axe (Fig. 2) drehend durch die auf $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$ ausgeübte Anziehung und Abstossung. Die Drehung geschieht um eine zu ef parallele Axe mit dem Momente.

$$-b \cdot ief \cdot i' \alpha\beta\gamma\delta.$$

4. Ein transversales Element ef wirkt auf einen Elementarstrom $\alpha\beta\gamma\delta$ mit ebenfalls transversaler und zu ef paralleler Axe (Fig. 1) drehend durch die auf die Elemente $\beta\gamma$ und $\delta\alpha$ ausgeübten transversalen Kräfte. Die Drehung geschieht um die Verbindungslinie R als Axe mit einem Momente

$$-c \cdot ief \cdot i' \alpha\beta\gamma\delta.$$

Zu diesen vier Sätzen könnte man noch als fünften hinzufügen, dass ein transversales Element auf einen Elementarstrom mit gleichfalls transversaler aber zur Richtung des Elementes senkrechter Axe kein Kräftepaar ausübt.

Sind ein gegen R unter δ geneigtes Stromelement und ein Elementarstrom, dessen Axe mit R den Winkel δ bildet, und der die Fläche f umkreist, gegeben, so sind in den Ausdrücken für die Momente gh und $ef = ds \cos \delta$ und $= ds' \sin \delta$ zu nehmen; ferner ist $\alpha\beta\gamma\delta$ in 1. $= f' \cos \delta_1$, in 2. $= f' \sin \delta_1$, in 3. $= f' \cos \delta_1$ und in 4. $= f' \sin \delta_1 \cos \omega_1$ zu setzen. Die Zerlegung dieser Momente nach den Coordinatenaxen geschieht in derselben Weise, wie die der Kräfte.

IX. Ueber einige Bemerkungen des Hrn. C. Neumann in Bezug auf Electrodynamik; von R. Clausius.

Hr. C. Neumann hat im neuesten Hefte der mathematischen Annalen¹⁾ eine frühere Arbeit über die Principien der Electrodynamik, welche im J. 1868 als Gratulationschrift der Tübinger Universität zum fünfzigjährigen Jubiläum der Bonner Universität erschienen war, wieder abdrucken lassen, und hat dabei einige nachträgliche Bemerkungen hinzugefügt, welche sich zum Theil auf zwei von mir in Wied. Ann. veröffentlichte Aufsätze beziehen und mich zu einer kurzen Erwiderung nöthigen.

In der Einleitung zu jener Schrift theilt Neumann mit, Riemann habe, um die electrodynamischen Kräfte aus den von der Electrostatik her schon bekannten Kräften zu erklären, die Voraussetzung gemacht, „dass das Potential dieser Kräfte — ähnlich wie das Licht — mit einer gewissen constanten Geschwindigkeit durch den Raum sich fortpflanze,“ und fügt zugleich hinzu, dass diese Annahme auch seiner Untersuchung zu Grunde liege. Darauf folgt dann seine Untersuchung, in welcher vielfach von der Fortpflanzung des Potentials durch den Raum die Rede ist, ohne dass irgendwo eine andere Art von Bewegung als die durch die vorstehenden Worte präcisirte, erwähnt wird.

Da der Gegenstand mich sehr interessirte, habe ich mich eifrig bemüht, ein sicheres Urtheil darüber zu gewinnen, ob diese Erklärung der electrodynamischen Kräfte wirklich durchführbar sei, und ich habe daher nach dem Studium der Neumann'schen Arbeit auch eine eigene Rechnung in dem von ihm angedeuteten Sinne angestellt, bin dabei aber zu anderen Formeln wie er gelangt, welche die electrodynamischen Kräfte nicht darstellen. Diese Rechnung habe ich publicirt²⁾ und das durch sie gewonnene Resultat in folgen-

1) Neumann, Math. Ann., gegr. von Clebsch und Neumann, herausg. von Klein und Mayer, 17. Heft 3. p. 400. 1881.

2) Clausius, Pogg. Ann. 135. p. 606. 1868.

den Ausspruch zusammengefasst. „Es scheint mir hieraus unzweifelhaft hervorzugehen, dass die von Neumann ausgeführte Entwicklung, mittelst deren er seine Potentialformel aus der in der Einleitung seiner Schrift erwähnten Annahme ableitet, dass das Potential — ähnlich wie das Licht — mit einer gewissen constanten Geschwindigkeit durch den Raum sich fortpflanze, nicht in allen Punkten als folgerecht zu betrachten ist. Ob man nicht vielleicht durch andere Annahmen über die Art der Fortpflanzung des Potentials oder durch Zuziehung neuer Gesichtspunkte doch zu jener Formel gelangen kann, soll damit natürlich noch nicht entschieden werden.“

In Erwiderung hierauf hat Neumann einen Artikel veröffentlicht¹⁾, mit dessen sachlichem Inhalte ich ganz zufrieden sein konnte.

Gegen meine mathematische Entwicklung, in welcher ich mich streng an seine eigenen Worte gehalten hatte, macht er keinen Einwand, nimmt aber jetzt einen Theil seiner Worte zurück, indem er sagt, der Vergleich mit dem Lichte sei nur ein zufälliger und beiläufiger gewesen. An die Stelle der jenen früheren Worten entsprechenden Bewegung, welche man als eine absolute Bewegung im Raume auffassen musste, setzt er jetzt eine relative Bewegung, die er durch folgende Worte näher charakterisirt: „der Radiusvector, auf welchem der Befehl (oder das Potential) entlang geht, befindet sich selber in Bewegung, fortgetragen durch die auf irgend welchen Bahnen dahinlaufenden Körper.“

Es darf wohl als feststehend angesehen werden, dass ein Leser seiner früheren Schrift von selbst gar nicht auf den Gedanken kommen konnte, abweichend von dem, was er dort ausdrücklich gesagt fand, eine solche Art von Bewegung anzunehmen, und dass daher die nachträgliche Einführung derselben nicht als eine blosse Erläuterung der Schrift, sondern als eine wirkliche Aenderung ihres Inhaltes zu betrachten ist; und zwar als eine Aenderung in eben dem Sinne, wel-

1) Neumann, Math. Ann. 1. p. 317. 1869.

chen ich in meiner Kritik schon als möglich bezeichnet hatte.

Hiermit war also sachlich die Berechtigung meines Einwandes nachgewiesen, und ich hätte wohl erwarten dürfen, dass der Artikel auch der Form nach zustimmend gewesen wäre. Statt dessen hat Hr. Neumann ihn aber mit dem Ausspruche begonnen, dass er sich mit meiner Beurtheilung seiner Schrift nicht einverstanden erklären könne.

Trotz dieser mich befremdenden Form habe ich keine Entgegnung veröffentlicht, weil es mir nur auf die Sache ankam, und ich mir dachte, jeder Leser des Neumann'schen Artikels werde selbst erkennen, dass er keine Widerlegung meines Einwandes, sondern im Gegentheil eine Bestätigung seiner Richtigkeit enthalte. Anders ist es aber, wenn Hr. Neumann nachträglich, wie er schon einmal an einem anderen Orte und jetzt wieder nach dem Abdrucke seiner Schrift gethan hat, jenen Artikel in solcher Weise citirt, als ob darin mein Einwand als unzutreffend nachgewiesen wäre, denn in diesem Falle hat der Leser die betreffenden Aufsätze nicht zur Hand, um sich ein eigenes Urtheil zu bilden, und kann daher leicht zu dem Glauben gebracht werden, ich habe wirklich etwas Unrichtiges gesagt. Ich sehe mich daher veranlasst, hiermit ausdrücklich zu erklären, dass ich alles, was ich damals gesagt habe, und was sich natürlich nur auf die Schrift selbst und nicht auf ihre spätere Auslegung bezieht, auch jetzt noch wörtlich aufrecht erhalte.

Im Anschlusse an das vorige möchte ich mir noch einige Worte über den Einfluss jener Auslegung auf die betreffende Hypothese erlauben.

Wenn man, wie es zuerst Gauss in einem Briefe an W. Weber vom Jahre 1845¹⁾ als vielleicht möglich angedeutet hat, zur Zurückführung der electrodynamischen Kräfte auf das electrostatische Potential durch die Hypothese gelangen könnte, dass das Potential sich mit einer der Bewegung des Lichtes entsprechenden gleichförmigen Bewegung durch den Raum fortpflanze, so würde das ein Fortschritt von

1) Gauss' Werke. 5. p. 627. 1867.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XII.

äusserster Wichtigkeit sein, indem dadurch ein tiefer Einblick in die Natur der Sache gewährt und zugleich der lange gesuchte Aufschluss über den Zusammenhang zwischen Licht und Electricität angebahnt wäre. Wenn man aber, um die Uebereinstimmung mit den electrodynamischen Formeln zu erhalten, eine besondere, von jener einfachen Bewegung abweichende Bewegungsart annehmen muss, für deren Wahl man keinen anderen Grund anführen kann, als dass sie eben zur Herstellung der Uebereinstimmung geeignet ist, so nimmt dadurch die Hypothese einen wesentlich anderen Charakter an, und man kann ihr in dieser Form nicht mehr dieselbe physikalische Bedeutsamkeit zuschreiben, wie in der ersten Form.

Ich wende mich nun zu der zweiten von Neumann dem Abdrucke seiner Schrift beigefügten, auf einen meiner Aufsätze bezüglichen Bemerkung.

Nachdem er davon gesprochen hat, dass auch er, unabhängig von Weber und Riemann, an der Einführung des electrodynamischen Potentials in die Electricitätslehre und an der Feststellung der Art, wie aus ihm die Kraftcomponenten abzuleiten sind, theilhaftig gewesen sei, beschwert er sich darüber, dass ich in meinem letzten Aufsatz¹⁾, welcher von gewissen Anwendungen des electrodynamischen Potentials handelt, seiner Arbeiten mit keiner Silbe gedacht hätte, was, wie er sagt, namentlich bei denjenigen Lesern, welche in der betreffenden Literatur nur oberflächlich bewandert sind, leicht zu einer sehr falschen Auffassungsweise Veranlassung geben könnte.

In dieser Beziehung glaube ich, dass Herr Neumann den Umstand, dass ich von Weber und Riemann und nicht gleichzeitig von ihm gesprochen habe, unrichtig gedeutet hat. Ich habe dabei nicht entfernt daran gedacht, ein Urtheil über die Priorität in Bezug auf die erste Einführung des electrodynamischen Potentials abgeben zu wollen.

Es handelte sich für mich um zweierlei. Erstens wollte ich die von mir für das electrodynamische Potential abge-

1) Clausius, Wied. Ann. 11, p. 604. 1880.

leitete Formel mit den schon früher aufgestellten Formeln in Bezug auf die aus ihnen hervorgehenden weiteren Resultate vergleichen. Da nun von Weber und Riemann zwei von einander abweichende Potentialformeln existiren, während die Neumann'sche Formel mit der Weber'schen, deren Priorität ich als unbestritten annahm, übereinstimmt, so lag darin ein ganz natürlicher Grund, jene beiden zu nennen, während sich zur Besprechung der Neumann'schen Arbeiten keine Veranlassung bot.

Zweitens wollte ich eine specielle Grösse behandeln, welche sich aus dem allgemeinen electrodynamischen Potential bewegter Electricitätstheile auf einander ableiten lässt. Während man nämlich das zur Bestimmung der Kraftcomponenten anzuwendende electrodynamische Potential eines von einem galvanischen Strome durchflossenen Leiterstückes auf eine bewegte Electricitätsmenge im allgemeinen nicht in der einfachen Weise bilden darf, dass man die beiden Potentiale der in dem Leiterstücke befindlichen positiven und negativen Electricität auf jene Electricitätsmenge zu einer algebraischen Summe vereinigt, sondern vielmehr jedes dieser beiden Potentiale einzeln in Rechnung bringen muss, ist bei einem geschlossenen Strome jene Vereinfachung gestattet. Ich habe das auf diese Weise gebildete Potential eines geschlossenen Stromes auf eine bewegte Electricitätseinheit, welches ich die electrodynamische Potentialfunction des geschlossenen Stromes genannt habe, mit Hülfe der drei allgemeinen Potentialformeln auf drei verschiedene Weisen bestimmt und dann zu gewissen Rechnungen angewandt. Da die dabei erhaltenen Ausdrücke, soviel ich weiss, neu sind, so hatte ich bei dieser Entwicklung überhaupt keine Veranlassung, andere Autoren zu erwähnen.

Bonn, Februar 1881.

X. Das Clausius'sche Gesetz und die Bewegung der Erde im Raume, II; von E. Budde.

Mein erster unter vorstehendem Titel veröffentlichter Aufsatz¹⁾ traf zusammen mit einer Abhandlung von Clausius²⁾ über denselben Gegenstand, und neuerdings hat J. Fröhlich³⁾, indem er über die von mir gezogenen Folgerungen hinausgeht, frische Einwürfe gegen die Clausius'sche Grundformel aus denselben abgeleitet. Es liegt mir natürlich fern, Hrn. Clausius in der Vertheidigung seines Gesetzes vorgreifen zu wollen; ich publicirte meinen ersten Aufsatz nur, weil ich die betreffenden Rechnungen fertig da liegen hatte, als Hrn. Fröhlich's Arbeit über die drei electrodynamischen Grundgesetze⁴⁾ erschien. Da indessen einerseits Hr. Clausius in seinen Erörterungen von anderen Gesichtspunkten ausgegangen ist, als ich, und andererseits Hr. Fröhlich sich in seiner letzten Abhandlung speciell mit meiner Rechnung beschäftigt, so darf ich mir wohl hier die folgende vorläufige Erwiderung gestatten:

a. Da die Clausius'sche Theorie das Dasein eines kraftübertragenden Mediums voraussetzt, scheint es mir selbstverständlich, dass sie unter „absoluten Geschwindigkeiten“ nichts anderes versteht, als „Geschwindigkeiten relativ zu jenem Medium“; ich weiss nicht wie eine im strengen Sinne des Wortes absolute Geschwindigkeit überhaupt bestimmbar werden sollte, da doch Geschwindigkeiten wie Orte ihrer Natur nach nur relativ erkannt werden können. Eben um diese meine Auffassung anzudeuten, hatte ich in meinem ersten Aufsatz das Wort „absolute“ mit Anführungszeichen versehen, und aus den Erörterungen von Clausius darf ich entnehmen, dass ich den Sinn seines Ausdrucks richtig verstanden hatte. Clausius verfährt demnach durchaus consequent, wenn er seine Deutung der abgekürzten Bezeichnung

1) Budde, Wied. Ann. 10. p. 553. 1880.

2) Clausius, Wied. Ann. 10. p. 616. 1880.

3) J. Fröhlich, Wied. Ann. 12. p. 121. 1881.

4) J. Fröhlich, Wied. Ann. 9. p. 261. 1880.

„absolut
verstän
Fe
Möglich
den Me
keit ges
Raume
unmögl
bedeute
getauch
particip
wegte
erinnen
Lichtä
Wenn
träger
kraftu
Gesch
und w
zugäng
diesen
nicht
von d
nicht
Nicht
um F
von A
beson
würde
sei in
Fall
f, we
eines
Dies
ist c
beide
erre

„absolut“ da hervorhebt, wo das zur Vermeidung von Missverständnissen nöthig wird.

Ferner ist gewiss nichts gegen die von ihm betonte Möglichkeit einzuwenden, dass der Theil des kraftübertragenden Mediums, welcher bei irdischen Experimenten in Thätigkeit gesetzt wird, von der bewegten Erde auf ihrer Bahn im Raume mitgeschleppt werde. Indessen ist es auch nicht unmöglich, dass das Medium, dem man doch wohl keine bedeutende Reibung zuschreiben darf, an der Bewegung eingetauchter ponderabler Körper nur zum Theil oder gar nicht participire, und dies ist sogar wahrscheinlich, wenn der bewegte Körper ein Gas ist, wie die Erdatmosphäre. (Ich erinnere an Fizeau's Versuche über die Mitschleppung des Lichtäthers in Gasen, die bekanntlich negativ ausfielen.) Wenn man also, wie üblich, mit ponderablen Electricitätsträgern in Luft arbeitet, so wird die Annahme, dass das kraftübertragende Medium relativ zur Erde eine bedeutende Geschwindigkeit besitze, nicht unbedingt auszuschliessen sein, und wenn ihre Consequenzen der Prüfung durch den Versuch zugänglich sind, würde es immerhin der Mühe werth sein, diesen Versuch anzustellen. Dagegen kann ich Fröhlich nicht zustimmen, wenn er die Thatsache, dass Wirkungen von der Ordnung derjenigen, die uns hier beschäftigen, noch nicht beobachtet worden sind, als genügenden Beweis für die Nichtexistenz desselben anspricht. Es handelt sich meistens um Kräfte, zu deren Wahrnehmung besondere Stellungen von Apparaten gegeneinander und gegen die Erde, sowie besonders ausgedachte Differentialmethoden erforderlich sein würden, und die können sehr lange unbemerkt bleiben. Dies sei indessen nur allgemein gesagt, da ich ja im concreten Fall die Existenz merklicher Wirkungen geleugnet habe.

b. Fröhlich versieht das fingirte Electricitätsquantum f , welches in meiner Rechnung die geokinetische Wirkung eines Stromelements ausdrückt, mit dem Zusatzfactor $1/(1 - ku^2)$. Diese Correctur ist richtig, aber ohne Bedeutung. Der Factor ist constant, wenn u constant vorausgesetzt wird, wie wir es beide gethan haben, und kann etwa den Werth 1,000 000 01 erreichen; deshalb habe ich ihn nicht berücksichtigt.

Mein Gegner lässt nun die reale Ladung $-f$ am Strome Theil nehmen, indem er stillschweigend voraussetzt, dass die Kirchhoff'sche Stromconstruction für den vorliegenden Fall ohne jede Abänderung beizubehalten sei. Er entnimmt ferner aus meiner Deduction, dass ich mir die freie Ladung $-f$ im Leiter ruhend denke. Das letztere habe ich nicht gesagt und auch nicht sagen wollen: existirt eine reale Ladung $-f$, so kann sie möglicherweise auch stationär bewegt sein, in der Art, dass ihre Vertheilung durch die Bewegung nicht geändert wird. Formulirt man den Einwurf, den er mir macht, so: „Es ist nicht ohne weiteres einzusehen, wie die von Budde statuirte freie Ladung des Stromkreises sich mit der Strömungsbewegung verträgt“, so gebe ich ihn vollständig zu und erkenne die Forderung, den entsprechenden Nachweis zu liefern, durchaus als berechtigt an. Dagegen kann ich die Art, wie Fröhlich das Verhalten der geokinetischen Ladung construirt, indem er sie ohne weiteres mit einer von ihrer Dichtigkeit unabhängigen Geschwindigkeit in Bewegung setzt, nicht als die richtige gelten lassen. Es wäre nicht schwer, ihr sofort eine andere gegenüberzustellen, die Fröhlich's weitere Folgerungen wieder zu nichte machen würde. Dennoch verzichte ich hier darauf, und zwar aus folgendem Grunde: Die Kirchhoff'sche Theorie des stationären Stromes hat sich zwar viele Jahre lang vortrefflich bewährt, kann aber doch bei genauer Besichtigung nicht für vollständig abgeschlossen gelten. Erstens nämlich begnügt sie sich mit der angenäherten Annahme, dass das beim Strom in Frage kommende Potential das Coulomb'sche sei und nimmt keine Rücksicht auf die Abweichungen, welche möglicherweise durch die Anwendung der electrodynamischen Anziehungsgesetze hervortreten würden. Nun sind diese Abweichungen zwar augenscheinlich sehr klein, aber gerade bei der uns beschäftigenden Discussion können sie hervortreten und Werthe erreichen, die von gleicher Ordnung sind wie die supponirten geokinetischen Wirkungen des Stromes. Zweitens setzt die Kirchhoff'sche Stromtheorie ohne Weiteres voraus, dass die freie Electricität, welche sich an oder in den Stromträgern befindet, sich ruhend über den Strom-

kreis v
funct
Gleich
jetzt
dieses
Ersche
neutra
so we
Verha
wir hi
erst e
station
den I
auf d
ehe n
Erfol
Arbe
einig
dann
die I

XI.

2
(Aus
Ja

Aus
setz
die
auft
une
nen
wur

uns

kreis vertheile und zugleich eine veränderliche Potentialfunction besitze, mit anderen Worten, dass sie nicht im Gleichgewicht und doch in Ruhe sei; dabei liefert sie bis jetzt keinen Nachweis über etwaige Zusatzkräfte, welche dieses Missverhältniss erklären könnten. So gut sie also die Erscheinungen des Stromes darstellt, wenn man bloß die neutrale strömende Electricität des letzteren ins Auge fasst, so wenig liefert sie einen genügenden Ausweis über das Verhalten der freien Ladungen, d. h. gerade über das, was wir hier brauchen. Aus diesem Grunde glaube ich, dass es erst einer gründlichen Untersuchung über den gewöhnlichen stationären Strom im ruhenden galvanischen Kreise, und über den Einfluss, welchen die electrodynamischen Grundgesetze auf die theoretische Construction desselben haben, bedarf, ehe man die von Fröhlich angeregten feineren Fragen mit Erfolg angreifen kann. Ich bin seit einiger Zeit mit einer Arbeit über den Gegenstand beschäftigt, hoffe demnächst einige Ergebnisse derselben vorlegen zu können, und würde dann, wenn noch Stoff zur Discussion übrig bleibt, gern auf die Einwürfe meines geehrten Gegners eingehen.

**XI. Ueber das Grössenverhältniss der electricischen Ausdehnung bei Glas und Kautschuk;
von D. J. Korteweg und V. A. Julius.¹⁾**

(Aus den Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. zu Wien. Bd. 83. II. Abth. Januar-Heft. Jahrg. 1881, von den Herren Verfassern mitgetheilt.)

Schon früher²⁾ hat der eine von uns über die electricische Ausdehnung Berechnungen mitgetheilt, wobei von der Voraussetzung ausgegangen wurde, dass dabei keine anderen als die längst bekannten electricischen und elastischen Kräfte auftreten, dass also Gleichgewicht entsteht, sobald bei weiteren unendlich kleinen Formänderungen die Summe der Variationen der electricischen und elastischen Arbeit Null ist. Es wurde so eine Formel:

1) Für die theoretischen Betrachtungen ist nur der erstgenannte von uns verantwortlich.

2) Korteweg, Wied. Ann. 9. p. 48. 1880.

$$\Delta D = \frac{k V^2 r^3}{2 \pi d^2}, \quad \text{oder:} \quad \frac{\Delta D}{D} = \frac{3k V^2}{8 \pi \epsilon d^2}$$

gewonnen, nach welcher das Verhältniss der electricischen Ausdehnungen bei zwei verschiedenen dielectricischen Stoffen, zwar nicht — wegen des möglicherweise verschiedenen Werthes der Constante k — genau gleich dem umgekehrten Verhältniss der Elasticitätscoëfficienten zu sein braucht, wohl aber doch mit diesem von derselben Grössenordnung sein muss. Die Ausdehnung musste also bei Kautschuk einige zehntausendmal grösser sein als bei Glas. Dagegen fand Quincke¹⁾ beide nicht sehr verschieden. Der von ihm verwendete schwarze Kautschuk wurde aber in Berührung mit Wasser so leitend, dass mit der Holtz'schen Maschine keine und mit einer Leidener Batterie nur eine Ladung von wenigen Sekunden Dauer zu erhalten war.²⁾

Nun war es uns schon früher gelungen, eine elastische, Wasser aufsaugende Substanz durch Tränkung mit Oel in Wasser isolirend zu machen und dann mit derselben grosse electricische Ausdehnungen zu beobachten.³⁾ Wir entschlossen uns, diesen Versuch zu wiederholen und messend zu verfolgen. Mit schwarzem Kautschuk gelang uns dieses nicht, weil dieser auch nach der Tränkung mit Oel in Wasser nicht isolirte; mit weissem vulcanisirtem Kautschuk war hingegen die Isolation vollkommen genügend.

Ein Schlauch dieser Substanz wurde 24 Stunden in Oel gelegt, das eine Ende dann ungefähr wie bei Quincke wasserdicht und isolirend verschlossen, in das andere eine 1 m lange Glasröhre eingekittet; dann der Schlauch und ein Theil der Röhre mit Wasser gefüllt und das freie Ende der letzteren durch eine kurze Kautschukröhre beweglich mit einer verticalen Kupferröhre verbunden, die selbst wieder durch einen Seitenarm an eine horizontal gestellte, mit einer Scaleneintheilung versehene Capillarröhre befestigt war. Die Kupferröhre war oben offen. Sie wurde bis an den oberen Rand mit Wasser gefüllt und vorsichtig durch

1) Quincke, Wied. Ann. 10. p. 197 u. 514. 1880.

2) Quincke, a. a. O. p. 198.

3) Korteweg, Compt. rend. 88. p. 338. 1879.

einen Kautschukstopfen verschlossen. Dabei drang Flüssigkeit in die Capillarröhre, und konnten also die Volumenänderungen des Schlauches durch dabei stattfindende Verschiebung der Flüssigkeitskuppe gemessen werden. Ein Scalenthail entsprach einem Volumen von $1,36 \text{ cm}^3$. Durch Vertical- oder Horizontalstellung der 1 m langen Glasröhre konnte der hydrostatische Druck nach Belieben um $\frac{1}{10}$ Atmosphäre geändert werden. Wurde die Kupferröhre und dadurch auch die innere Flüssigkeit des Kautschukschlauches mit einer der Electroden der Holtz'schen Maschine in leitende Verbindung gebracht, so konnte der letztere, nachdem die Röhre in ein Wasserbad getaucht war, leicht als Condensator geladen und wieder entladen werden.

Folgende Resultate wurden so erhalten:

Kautschukröhren.

Volumenänderung in Tausendstel des ursprünglichen Volumens.

$$\frac{\Delta D}{D} \cdot 10^3.$$

	Wandstärke in mm	Außerer Durchmesser in mm	Länge in m	Anzahl der Versuche	Schlagweite in mm	Mittel- werth von $\frac{\Delta D}{D} \cdot 10^3$	Größter erhaltener Werth
Erste Röhre . . .	$2\frac{1}{4} \pm \frac{1}{8}$	18	1,06	5	2	0,52	0,56
" " " " "	"	"	"	4	4	2,21	2,29
" " " " "	"	"	"	3	5	3,78	3,89
" " " " "	"	"	"	—	6	die Röhre wurde durchgeschlagen	
Gekürzte erste Röhre	"	"	0,750	15	$2\frac{1}{2}$	0,95	1,05
" " " " "	"	"	"	10	4	2,38	2,75
Zweite Röhre . . .	$0,95 \pm \frac{1}{100}$	8,5	1,08	14	1	0,90	1,05
" " " " "	"	"	"	6	2	3,67	3,86

Die Volumenänderung zeigt sich also dem Quadrate der Schlagweite, und umgekehrt dem Quadrate der Wanddicke proportional.

Sie blieb dieselbe, mochte die innere Belegung positiv oder negativ geladen sein.

Bei Fortschaffung des hydrostatischen Druckes von $\frac{1}{10}$ Atmosphäre fand eine geringe Abnahme der Volumen-

änderung, die aber zugleich unregelmässiger wurde, statt. Im Mittel fanden wir z. B. bei gleicher Schlagweite im einen Falle eine Volumenänderung von $68\frac{1}{3}$, im anderen von 61 Scalentheilen.

Ihren Maximalwerth erreichte die Volumenänderung immer erst, wenn die Holtz'sche Maschine, sich selbst überlassen, ihre Umdrehungsgeschwindigkeit allmählich verringerte, und eben der letzte Funke übergesprungen war. Diese letzte sehr unregelmässige Zunahme (bisweilen noch 15 Proc.) war die Hauptursache der Unregelmässigkeiten der in derselben Versuchsreihe erhaltenen Resultate. Unseres Erachtens liegt der richtige Werth, den man erhalten würde, wenn es möglich wäre, die zu der gegebenen Schlagweite gehörige Potentialdifferenz einige Zeit constant zu erhalten, immer noch etwas oberhalb des grössten erhaltenen Werthes.

Wir bestimmten dann die Elasticitätscoefficienten der beiden verwendeten Röhren. Beide Werthe wurden einander nahezu gleich gefunden. Bei der ersten Röhre fanden wir auf einer Länge von 113,44 mm eine Verlängerung von 18,7 mm pro Kilogramm, mit Belastungen, die zwischen 100 und 500 g variirten. Darnach berechnet sich der Elasticitätscoefficient auf 0,080 kg pro qmm. Quincke fand für Flintglas 3280 und 3044, das Verhältniss der Elasticitätscoefficienten beider Substanzen ist also ungefähr vierzigtausend.

Zur besseren Vergleichung der electricischen Ausdehnungen beider Substanzen, haben wir in folgender Tabelle die von Quincke bei Flintglas, von uns bei Kautschuk gefundenen Ausdehnungen bei 4 mm Schlagweite zusammengestellt. In der vorletzten Columne haben wir alle Volumenänderungen unter Voraussetzung ihrer Proportionalität mit d^{-2} auf 1 mm Wanddicke reducirt; in der letzten aber, die bei Kautschuk so erhaltenen Zahlen durch das Verhältniss der Elasticitätscoefficienten dividirt:

Volumenänderungen bei Glas und Kautschuk in Milliontel des ursprünglichen Volumens. Schlagweite 4 mm.

		Wandstärke in mm	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 10^6 \cdot d^2$	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 10^6 \cdot d^3$ 40000
Flintglas, Thermometer- kugel	Nr. 22. Quinke p. 190	0,286	11,77	0,96	—
	" 21. " " "	0,319	6,851	0,68	—
	" 17. " " "	0,346	5,889	0,70	—
	" 61. " " "	0,407	2,950	0,49	—
	" 60. " " "	0,591	0,744	0,26	—
	" 35. " " 399	0,206	8,700	0,37	—
Kautschukröhre von 1,06 m Länge		2,25	2290	11600	0,29 **)
" " " 0,750 " "		2,25	2750	13900	0,35 **)
" " " 1,08 " "		0,95	15400*)	13900	0,35 **)

*) Mit 4 multiplicirte Volumenänderung bei 2 mm Schlagweite.

**) Aus den grössten Werthen berechnet, aus den Mittelwerthen erhält man 0,28; 0,30; 0,33.

Es zeigt sich also, dass die Volumenänderungen bei Glas und Kautschuk wirklich ungefähr im umgekehrten Verhältniss der Elasticitätscoefficienten stehen. Man wird sie also denselben Ursachen zuschreiben müssen. Ob nun die von uns wahrgenommenen Volumenänderungen des Kautschuks mit der von dem einen von uns entwickelten Theorie in Einklang stehen, wird sich am besten zeigen, wenn wir aus der Formel:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{3k'V^2}{8\pi\epsilon d^2}$$

k' berechnen, dessen Werth dann mit der specifisch inductiven Capacität des Kautschuks von derselben Grössenordnung sein muss.

Aus den Versuchen von W. Thomson¹⁾, W. de la Rue und H. Müller²⁾ und Mascart³⁾ lässt sich leicht ableiten⁴⁾, dass

1) Thomson, Reprint of papers, p. 258 oder Phil. Mag. 1860.

2) de la Rue u. Müller, Phil. Trans. for the year 1878. p. 55.

3) Mascart, Traité d'électricité statique. 2. p. 86. 1876.

4) Nach Thomson wäre für 2 mm Schlagweite zwischen ebenen Platten $V = 21$; nach de la Rue u. Müller $V = 25,3$; zwischen Kugelsegmenten von 76 mm Krümmungsradius $V = 26,6$; von 19 mm Krümmungsradius im Mittel noch 10% mehr. Nach Mascart zwischen Kugeln von 22 mm Durchmesser $V = 37$.

für 2 mm Schlagweite zwischen Kugeln von 40 mm Durchmesser die Potentialdifferenz in B. A. Units nicht weit von 30 entfernt sein kann. In diesen Einheiten ist weiter für die erste Kautschukröhre:

$$d = 0,225; \quad \varepsilon = 8 \times 10^6;$$

$$\frac{\Delta D}{D} = 0,56 \times 10^{-3},$$

und man findet also $k' = 2,11$.

Gegen die Ansicht, dass sich die electricische Ausdehnung durch die längst bekannten electricischen Wirkungen, in erster Linie durch den electricischen Druck¹⁾ erklären lässt, sind von Quincke noch andere Einwände vorgebracht. Wo diese von Voraussetzungen²⁾ ausgehen, denen wir nicht beizustimmen können, wie z. B. von der Annahme einer zwischen Leitungsvermögen und Dielectricitätsconstante bestehenden Proportionalität, wollen wir nicht weiter auf sie eingehen. Dagegen wird es nützlich sein können, zu zeigen, dass das von Quincke gefundene Verhältniss zwischen Volumen- und Längenänderung langer cylindrischer, dünnwandiger Condensatoren sich auch aus der von dem einen von uns entwickelten Theorie ergibt.

Es seien r, d, l Radius, Wanddicke und Länge der cylindrischen Röhre, $\Delta r, \Delta d, \Delta l$ die Aenderungen, welche diese Grössen erleiden, wenn der Condensator mit einer Quantität q positiver Electricität geladen wird, $\delta \Delta r, \delta \Delta d, \delta \Delta l$ weitere Variationen dieser Grössen bei unendlich kleinen Formänderungen, V die Potentialdifferenz, k die specifische inductive Capacität der isolirenden Substanz, x_1 und x_2 die beiden Grössen, wodurch ihre Aenderung bei Compression angegeben wird, dann ist:

1) Dass der electricische Druck auf der Innenseite des Condensators grösser sein muss als auf der Aussenseite, ergibt sich sofort, wenn man nur beachtet, dass dieselbe Quantität Electricität sich auf der Aussenseite über eine grössere Oberfläche vertheilen muss, indem der electricische Druck dem Quadrate der electricischen Dichte proportional ist.

2) Vgl. auch Röntgen, Ber. d. Oberh. Ges. für Natur- u. Heilkunde. 1880.

$$q = \frac{kSV}{4\pi d} = \frac{krlV}{2d}, \quad \text{also: } V = \frac{2dq}{krl},$$

und:

$$\Delta V = \frac{2q}{krl} \Delta d - \frac{2dq}{kr^2 l} \Delta r - \frac{2dq}{krl^2} \Delta l - \frac{2dq}{k^3 r l} \Delta k,$$

wo:

$$\Delta k = -x_1 \cdot \frac{\Delta d}{d} - x_2 \frac{\Delta l}{l} - x_3 \frac{\Delta r}{r}. {}^1)$$

Die bei der Formänderung geleistete electrische Arbeit ist also:

$$-\frac{1}{2} q \cdot \Delta V = \frac{1}{4} V^2 \left[-\frac{(k+x_1)rl}{d^2} \Delta d + \frac{(k-x_2)l}{d} \Delta r + \frac{(k-x_2)r}{d} \Delta l \right],$$

und ihre Variation bei weiteren unendlich kleinen Formänderungen:

$$\frac{1}{4} V^2 \left[-\frac{(k+x_1)rl}{d^2} \delta \Delta d + \frac{(k-x_2)l}{d} \delta \Delta r + \frac{(k-x_2)r}{d} \delta \Delta l \right].$$

Die negative elastische Arbeit bei der Formänderung ergibt sich nach einem bekannten Theorem zu:

$$\frac{1}{2} \omega \left[(\lambda + 2\mu) \frac{\Delta d^2}{d^2} + (\lambda + 2\mu) \frac{\Delta r^2}{r^2} + (\lambda + 2\mu) \frac{\Delta l^2}{l^2} + 2\lambda \frac{\Delta d \Delta r}{dr} \right. \\ \left. + 2\lambda \frac{\Delta l \Delta r}{lr} + 2\lambda \frac{\Delta d \Delta l}{dl} \right],$$

wo ω das Gesamtvolumen der Röhrenwand bezeichnet, also $\omega = 2r d l \pi$.

Die Variation dieser Arbeit ist also:

$$2r d l \pi \left[(\lambda + 2\mu) \frac{\Delta d}{d^2} + \lambda \frac{\Delta r}{dr} + \lambda \frac{\Delta l}{dl} \right] \delta \Delta d + \\ + 2r d l \pi \left[(\lambda + 2\mu) \frac{\Delta r}{r^2} + \lambda \frac{\Delta d}{dr} + \lambda \frac{\Delta l}{lr} \right] \delta \Delta r + \\ + 2r d l \pi \left[(\lambda + 2\mu) \frac{\Delta l}{l^2} + \lambda \frac{\Delta d}{dl} + \lambda \frac{\Delta r}{lr} \right] \delta \Delta l.$$

Gleichgewicht tritt ein, wenn bei weiteren unendlich kleinen Formänderungen beide Variationen einander gleich sind. Es ergeben sich so die drei Gleichungen:

1) Korteweg, Wied. Ann. 9. § 1. p. 48. 1880.

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\Delta d}{d} + \lambda \frac{\Delta r}{r} + \lambda \frac{\Delta l}{l} = -\frac{V^2}{8\pi} \cdot \frac{k + x_1}{d^2}$$

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\Delta r}{r} + \lambda \frac{\Delta d}{d} + \lambda \frac{\Delta l}{l} = \frac{V^2}{8\pi} \cdot \frac{k + x_2}{d^2}$$

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\Delta l}{l} + \lambda \frac{\Delta d}{d} + \lambda \frac{\Delta r}{r} = \frac{V^2}{8\pi} \cdot \frac{k - x_2}{d^2}.$$

Aus den beiden letzten folgt aber unmittelbar:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta l}{l},$$

und weil das ursprüngliche Volumen $D = \pi l r^2$, so ist:

$$\frac{\Delta D}{D} = 2 \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta l}{l} = 3 \frac{\Delta l}{l}.$$

Dies gibt die von Quincke auf experimentellem Wege gefundene Relation wieder.

Aus der ersten Gleichung ergibt sich dann die schon benutzte Formel:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{3kV^2}{8\pi \epsilon d^2},$$

$$k = k + \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} x_1 - \frac{\lambda + 2\mu}{2(\lambda + \mu)} x_2,$$

die also zugleich für dünnwandige Kugeln und lange Cylinder gültig ist, aber aus leicht begreiflichen Gründen nicht auf Condensatoren von willkürlicher Gestalt angewandt werden darf. Die Volumenänderung anderer, weniger einfach gestalteter Condensatoren im voraus zu berechnen, würde meistens ein schwieriges mathematisches Problem darstellen. Sie ist im allgemeinen nicht mit d^{-2} proportional, weil neben einer Dilatation der elastischen Hülle oft auch vorwiegend eine Biegung derselben stattfindet. Sie braucht nicht einmal unter allen Umständen mit V^2 proportional zu sein.

Breda, 13. Januar 1881.

XII. Zur Kenntniss der Glasplattensäule; von Theodor Erhard.

Hält man eine Glasplattensäule vor das Auge und dreht dieselbe dabei so, dass das Licht sie mit immer grösserem und grösserem Einfallswinkel passirt, so bemerkt man, dass das durchgehende Licht bei einer gewissen Grösse dieses Winkels eine sehr beträchtliche Verstärkung zeigt, und zwar ist dies um so auffallender, aus je mehr Platten die Säule zusammengesetzt ist.

Diese Erscheinung ist sicher schon oft beobachtet worden, da sie sich aber bis jetzt meines Wissens nirgends erwähnt findet, so schien es mir angebracht, sie etwas näher zu untersuchen. Leider gibt es aber nur sehr wenig Glas-sorten, welche eine photometrische Prüfung des durchgehenden Lichtes mit nur einiger Sicherheit gestatten. Entweder ist das Glas nicht eben genug und das durchgehende Licht wird daher bei nur einigermaßen grösserer Plattenzahl sehr streifig und unregelmässig, oder das Glas ist gefärbt und die Messung wird durch die nach Plattenzahl und Einfallswinkel variirende Farbentiefe des zu messenden Lichtes unmöglich. Unter den mir zu Gebote stehenden Glassorten befand sich nur eine brauchbare, nämlich das Spiegelglas, aus dem die von Heinrich Vogel in Giessen gelieferten Objectträger für mikroskopische Präparate bestehen. Dieses Glas ist fast farblos, d. h. es absorbirt, wie es scheint, alle Farben gleich wenig, und ausserdem ist es fast vollkommen eben, sodass selbst bei 30 und mehr Platten das durchgehende Licht die Papierfläche des benutzten Bunsen'schen Photometers ganz gleichmässig beleuchtete.

Bei den Messungen wurde die Glasplattensäule auf einem Theodolith, dessen Fernrohr beseitigt war, centrisch und parallel der Axe befestigt, zuerst mit Hülfe des von der Lichtquelle (Gasflamme) kommenden und reflectirten Lichtes normal zu den Strahlen gestellt und dann bei jedem Versuch der Einfallswinkel am Theilkreise abgelesen. Diese Winkel-messung ist wegen der seitlichen Verschiebung der Strahlen in der Glasplattensäule nicht ganz genau, allein eine grössere

Schärfe der Messung wäre ohne Nutzen gewesen, da die Platten fast alle nicht genau parallele Seiten hatten, und ausserdem mussten auch wegen der Breite der Lichtquelle und des durchscheinenden Fleckes stets Strahlen von um ca. $0,5^\circ$ verschiedenem Einfallswinkel zusammenwirken.

Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle I zusammengestellt, in der die Zahlen Procente derjenigen Lichtmenge angeben, welche nach Wegnahme der Glassäule auf den Papierschirm fiel. Ferner ist hiernach das Diagramm Taf. III Fig. 5 gezeichnet, in dem die Abscissen die Einfallswinkel in Graden, die Ordinaten die Lichtstärken in Procenten darstellen.

Sämmtliche Zahlen sind Mittelwerthe aus vier getrennten Einstellungen. Die Einzelwerthe der Lichtstärken differirten bis im Maximum 3% voneinander, da aber dies nur vereinzelt vorkam, so dürften die angegebenen Mittelzahlen nur zum geringeren Theile um mehr als 1% falsch sein.

Tabelle I.

Einfallswinkel	1 Platte	5 Platten	10 Platten	15 Platten	20 Platten	25 Platten	30 Platten
0°	90,4	70,7	54,4	41,1	33,0	26,8	22,4
5	—	70,2	54,5	41,1	32,9	27,0	23,1
10	90,8	69,3	53,9	40,7	32,6	26,9	23,1
20	90,8	69,3	54,3	41,1	32,2	26,9	23,2
30	90,7	69,1	54,7	41,1	32,1	27,0	23,6
40	90,2	68,5	55,7	41,6	33,7	29,8	27,7
45	—	69,7	56,7	44,1	37,6	33,6	32,2
50	89,4	68,9	57,3	46,8	41,2	39,3	38,9
55	—	67,7	55,3	47,6	43,2	42,6	42,5
60	85,9	61,4	50,5	42,7	37,6	35,5	35,5
65	—	53,2	38,7	29,5	23,1	20,2	17,9
70	73,0	37,8	22,3	13,4	9,2	7,5	—
75	62,9	—	—	—	—	—	—

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die besprochene Erscheinung sich für die Messung bereits bei 10 Platten fühlbar macht, für das Auge ist sie jedoch auch bei 15 Platten nur eben merklich und wird erst bei 20 und mehr Platten auffällig.

Zum Zwecke der Erklärung stellt man sich am besten das auffallende Licht als bestehend aus zwei gleichen in der

Einfallsebene und normal zu dieser polarisirten Theilen vor. Bei normaler Incidenz werden beide durch Reflexion gleich geschwächt, und dies wiederholt sich bei jeder Glasoberfläche, sodass durch Vermehrung der Plattenzahl jede beliebige Schwächung möglich ist. Bei zunehmendem Einfallswinkel nimmt die Schwächung durch Reflexion bei der Hälfte des einfallenden Lichtes, deren Polarisationssebene die Einfallsebene ist, immer mehr zu, sodass bei grösserer Plattenzahl der durchgehende Antheil sich sehr rasch vermindert. Die Schwächung des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Antheils nimmt dagegen anfangs langsam, dann rascher ab, bis beim Polarisationswinkel gar keine Reflexion mehr stattfindet. Dann ist die Plattenzahl auf die Schwächung durch Reflexion ohne Einfluss. Wäre diese letztere also allein wirksam, so müsste jede Glasplattensäule beim Polarisationswinkel die normal zur Einfallsebene polarisirte Hälfte des einfallenden Lichtes ganz, die andere in einem mit zunehmender Plattenzahl abnehmendem Betrag durchlassen, die Lichtstärke könnte also höchstens bis auf 50% sinken. Dies im Gegensatz zur beliebig weit fortschreitenden Schwächung bei normaler Incidenz erklärt die Beobachtung der eigenthümlichen Aenderung der Lichtstärke im allgemeinen, sowie auch die Thatsache, dass man durch eine vielzählige Glasplattensäule hindurch in der Maximallage alle Gegenstände viel klarer und deutlicher sieht als bei normaler Incidenz durch selbst beträchtlich dünnere und photometrisch lichtstärkere Säulen. Es fehlen eben in der Maximallage beim normal zur Einfallsebene polarisirten Theile des Lichtes alle die Deutlichkeit störenden inneren Reflexe, und das in der Einfallsebene polarisirte Licht wird bei viel Platten durch die starken Reflexionen bis zur Unmerklichkeit geschwächt. Die Störungen durch Unebenheit und schlechten Parallelismus der Plattenoberflächen bleiben freilich bestehen, bei gewöhnlichem Tafelglas sind also die Bilder zwar scharf und deutlich, aber sehr verzerrt und unregelmässig.

Die im Vorstehenden bezeichnete untere Grenze für die Maximalstärke (50%) ist aber nur richtig, wenn weder Absorption noch diffuse Reflexion vorhanden sind. Da beide

nie fehlen, wird die thatsächliche Maximallichtstärke stets unter der theoretischen bleiben, und zwar um so mehr, je grösser die Plattenzahl, Plattendicke und der Einfallswinkel sind.

Um dies nachzuweisen, habe ich nach der Fresnel'schen Theorie der Reflexion und Brechung unter Annahme vollkommener Durchsichtigkeit und Flächenreinheit die Rechnung für eine einzelne Platte und für eine Säule von 25 Platten durchgeführt¹⁾ und hierzu den Brechungsexponenten des Glases durch Einstellen eines Mikroskopes mit getheilter Einstellschraube auf die obere und untere Glasfläche und Vergleichen der hierzu nöthigen Verschiebung mit der Plattendicke zu 1,53 bestimmt.

Die gefundenen Zahlenwerthe sind in den Tabellen II und III zusammengestellt, und zwar die Beträge des durchgehenden Lichtes erst einzeln nach den Polarisationsrichtungen und dann in Summe, woran sich die Resultate der Beobachtung, wiederholt aus Tabelle I, anschliessen.

Auch diese Zahlen sind zu einem Diagramm Taf. III Fig. 6 vereinigt, und es entsprechen die darauf befindlichen Curven den ebenso bezeichneten Columnen der Tabellen.

Tabelle II.

Eine einzelne Glasplatte.

Einfallswinkel	Licht polarisirt		Summe	beob.	Einfallswinkel	Licht polarisirt		Summe	beob.
	in der Einfallsebene	normal zur Einfallsebene				in der Einfallsebene	normal zur Einfallsebene		
0°	45,8%	45,8%	91,6%	90,4%	55°	37,1%	50,0%	87,1%	—
5	45,8	45,8	91,6	—	60	34,3	49,8	84,1	85,9%
10	45,6	46,0	91,6	90,8	65	30,7	48,8	79,5	—
20	45,1	46,4	91,5	90,8	70	26,2	46,1	72,3	73,0
30	44,1	47,3	91,4	90,7	75	20,9	40,5	61,4	62,9
40	42,3	48,4	90,7	90,2	80	14,5	31,0	45,5	—
45	41,0	49,0	90,0	—	85	7,5	17,0	24,5	—
50	39,3	49,6	88,9	89,4	90	0	0	0	—
	α	β	γ	δ		α	β	γ	δ

1) Mousson, Die Physik auf Grundlage der Erfahrung. 2. Aufl. 2. p. 528. 1880.

Tabelle III.

Glasplattensäule aus 25 Platten.

Einfallswinkel	Licht polarisirt		Summe	beob.	Einfallswinkel	Licht polarisirt		Summe	beob.
	in der Einfallsebene	normal zur Einfallsebene				in der Einfallsebene	normal zur Einfallsebene		
0°	15,2°/o	15,2°/o	30,4°/o	26,8°/o	55°	5,2°/o	49,6°/o	54,8°/o	42,6°/o
5	15,1	15,3	30,4	27,0	60	4,0	46,7	50,7	35,5
10	14,8	15,6	30,4	26,9	65	3,0	31,1	34,1	20,2
20	13,4	17,2	30,6	26,9	70	2,1	15,9	18,0	7,5
30	11,5	20,5	32,0	27,0	75	1,4	7,3	8,7	—
40	9,0	27,4	36,4	29,8	80	0,8	3,1	3,9	—
45	7,7	33,5	41,2	33,6	85	0,4	1,0	1,4	—
50	6,4	41,6	48,0	39,3	90	0	0	0	—
	ε	ζ	η	ϑ		ε	ζ	η	ϑ

Es zeigt sich in den vorstehenden Zahlen deutlich der Einfluss der Absorption und besonders auch der des Einfallswinkels bei der dicken Säule, während bei der einzelnen Platte augenscheinlich die Beobachtungsfehler der Lichtmessung und der Bestimmung des Brechungsexponenten überwiegen.

Aus der nach den letzten beiden Tabellen gezeichneten Figur ist ferner leicht zu ersehen, dass die der Lichtsumme entsprechende Curve η , deren Ordinaten die Summe der Ordinaten der Theilcurven ε und ζ sind, ihren Maximalpunkt da haben muss, wo beide Theilcurven gleich steil nach entgegengesetzten Seiten abfallen. Daher kann dieser Maximalpunkt nicht beim Polarisationswinkel liegen, da hier die Curve ζ parallel der Abscissenaxe läuft, sondern er muss sich früher einstellen, und zwar um so früher, je steiler die Curve ε des in der Einfallsebene polarisirten Lichtes fällt, Also wird das Maximum bei desto kleinerem Einfallswinkel eintreten, je kleiner die Plattenzahl ist, wie dies auch aus Tabelle I und noch besser aus der zugehörigen Figur erhellt.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass, je stärker Absorption und diffuse Reflexion auftreten, desto mehr die ganze besprochene Erscheinung zurücktritt, d. h. sie kann erst bei grösserer Plattenzahl beobachtet werden.

Freiberg, December 1880.

XIII. *Nachtrag zu der Abhandlung:
Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der
kinetischen Theorie der Gase; von H. A. Lorentz.*¹⁾

Obgleich die Berechnung des repulsiven Virials für grössere Dichtigkeiten des betrachteten Stoffes sehr schwierig ist, lässt sich doch etwas über die Form angeben, welche das Resultat annimmt. Die Grösse $A/m = -\sigma/(2\tau) \Sigma (U_n)^2$ kann nämlich nur von dem Volumen v des Gases, dem vierfachen Molecularvolumen b , der Molecülzahl N und dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate \bar{u}^2 abhängen, da durch diese Grössen das System elastischer Kugeln vollkommen bestimmt ist. Eine einfache Ueberlegung zeigt nun erstens, dass bei gleichbleibendem v , b und N die Grösse A/m proportional mit \bar{u}^2 variirt. Lässt man zweitens bei constantem \bar{u}^2 , v , b und N auf das p -fache wachsen (d. h. betrachtet man von dem nämlichen Stoffe ein p -mal grösseres Volumen), so wird auch A/m p -mal grösser. Drittens kann man den betrachteten Stoff P mit einem zweiten Q vergleichen, dessen Configuration in jedem Augenblicke derjenigen von P ähnlich ist, und zwar so, dass alle Dimensionen (auch die der Molecüle) in Q q -mal grösser sind als in P . Dann hat in beiden Systemen N den nämlichen Werth, v und b sind in Q q^3 -mal grösser und \bar{u}^2 ist q^2 -mal grösser (soll nämlich für jeden Moment die Aehnlichkeit der Configurationen bestehen, so müssen sich die Geschwindigkeiten wie $1:q$ verhalten). Da weiter in P und Q gleich viel Stösse eintreten, verhalten sich die Werthe von A/m wie die Werthe von σU_n für zwei correspondirende Stösse, also wie $1:q^2$.

Aus diesen Sätzen lässt sich ableiten, dass:

$$\frac{A}{m} = N \bar{u}^2 f\left(\frac{b}{v}\right)$$

sein muss, wo mit f eine unbekannte Function bezeichnet ist. Die Beziehung zwischen p , v und \bar{u}^2 wird dann schliesslich:

$$pv = \frac{1}{2} m N \bar{u}^2 \left[1 - 2f\left(\frac{b}{v}\right) \right].$$

1) Lorentz, Wied. Ann. 12. p. 127. 1881.

2) Ebenda p. 130.

Zu dieser Berechnung veranlasste mich eine Besprechung mit Hrn. Kamerlingh Onnes in Delft, der durch derartige Betrachtungen über zwei ähnliche Molecülsysteme, aber ohne Einführung des Virials eine gleichbedeutende Gleichung abgeleitet hat. Er hat dieselbe dann weiter benutzt zur Erklärung der Analogien in dem Verhalten verschiedener Stoffe, welche Hr. van der Waals neuerdings hervorgehoben hat.¹⁾

Man kann sich bei nicht zu grossen Werthen von b/v die Function $f(b/v)$ nach den aufsteigenden Potenzen dieser Grösse entwickelt denken. Der Nutzen des Satzes vom Virial besteht nun eben darin, dass er den Werth des ersten Gliedes in der Entwicklung (nämlich $-\frac{1}{2}b/v$) liefert.

Es ist mir noch nicht gelungen, das zweite Glied der Reihe zu berechnen. Man könnte versuchen, dasselbe zu bestimmen, indem man bei der Berechnung von $\Sigma(U_n)$ an die Stosszahl die van der Waals'sche Correction anbringt. Soll indess die Theorie genau sein, so muss man für jede Art der Zusammenstösse die dazu gehörige Correction einführen, und dadurch wird die Rechnung sehr erschwert.

Leiden, 15. Januar 1881.

XIV. Ueber einige merkwürdige Erscheinungen an Flammen; von W. Holtz.

Bei gewissen Versuchen war ich gezwungen, verschiedene Flammen besonders aufmerksam zu beobachten. Hierbei gewährte ich Erscheinungen, welche, meines Wissens, bisher noch nicht öffentlich besprochen sind. Sie treten vorwiegend an Gasflammen auf, und zwar an solchen, wo Gas unvermischt der Oeffnung entströmt, wenn ich auch Andeutungen zu dieser oder jener Erscheinung in anderen Flammen beobachten konnte.

Ich besass unter anderen zwei Brenner mit feiner Oeffnung — selbige war etwa 0,8 mm weit —, welche bei ge-

1) Van der Waals, Natuurk. verh. der Akad. v. Wet. te Amsterdam. 20. 1880. Beibl. 5. p. 27. 1881.

wöhnlichem Gasdrucke schlanke zugespitzte, 90 mm lange Flammen gaben. Ich brachte die Brenner nahe aneinander, sodass sich die Flammen schon in der Nähe ihres Fusspunktes berührten, und neigte sie ein wenig. Die Flammen gingen nun vollständig ineinander über. Trennte ich die Brenner aber und neigte nun wieder die Flammen so, dass sie aufeinander trafen, so vermischten sie sich nur, wenn ich die Spitze der einen nach dem Fusse der anderen sandte. Die beiden hell leuchtenden Theile dagegen verhielten sich zueinander feindlich. Mochte ich die Brenner auch so halten, dass sich gedachte Theile gegenseitig zu breiten Garben pressten, es erfolgte doch nie eine vollständige Berührung, es blieb immer zwischen beiden ein wenn auch schmaler, doch scharf abgegrenzter dunkler Raum. Dieser Raum blieb auch, wenn ich die Flammen gerade entgegengerichtet brennen liess und sie so nahe brachte, dass sie in Form einer grösseren Scheibe aufeinander fielen. Brachte ich sie jedoch so nahe, dass diese Scheibe in der Mitte blau zu brennen begann, so konnte ich den trennenden dunklen Raum nicht mehr wahrnehmen. Vielleicht ist diese Erscheinung eine electriche, da ältere und namentlich Hankel's Versuche einen electricchen Gegensatz zwischen Spitze und Fuss der Flamme ergeben haben.¹⁾ Wenn sich die Fussenden gegenseitig weniger entschieden abstossen, so könnte dies in ihrer geringeren Beweglichkeit, oder darin begründet sein, dass der Brenner die dortige Electricität leicht absorbiert. Hierbei bleibt es indessen auffallend, dass eine Isolirung des letzteren ohne Einfluss ist. Auch begreift man nicht, weshalb die Erscheinung vorzugsweise nur bei unvermischem Gase sich zeigt. Endlich sollte man meinen, dass ein so schwacher electriccher Zustand, welcher höchstens mit Hülfe eines Condensators wahrnehmbar ist, nicht eine so auffällige Abstossung bewirken kann.

Richtet man dieselben Flammen unter verschiedenen Winkeln aufeinander, so kann man hierbei allerlei sonderbare Flammengebilde, welche bald lautlos, bald von hohen oder tiefen Tönen begleitet sind, erzeugen. Hierauf gehe

1) Hankel, Pogg. Ann. 81. p. 212. 1850.

ich nicht weiter ein, da diese Erscheinungen wohl schon anderweitig, wenn auch vielleicht unter etwas abweichenden Verhältnissen beobachtet wurden. Bei einem gewissen Winkel jedoch und gewisser Nähe der Ausflussöffnungen tritt eine Erscheinung auf, welche so merkwürdig ist, dass ich sie genauer beschreiben möchte. Sie ist am stetigsten, wenn wenigstens die eine Flamme möglichst ruhig brennt, und dies geschieht, wenn ihr Brenner aufrecht steht, obwohl sonst beide Flammen auch in jeder anderen Ebene brennen können. Dem aufrechten Brenner gegenüber befestige man an einem möglichst wenig schwankenden Stativ den zweiten so, dass seine Flamme der anderen Flamme entgegengerichtet ist, aber nicht genau entgegengerichtet, sondern dass sie einen Winkel von $25-30^\circ$ mit dem Lothe macht, und in solcher Entfernung, dass sich die Flammen etwa in ihrer mittleren sonstigen Länge kreuzen. Genau ist diese Bestimmung nicht, aber jeder wird hiernach leicht durch Verschiebung des oberen oder unteren Brenners die betreffende Stellung finden. Ist sie gewonnen, so tritt an der unteren Peripherie der schräg gerichteten Flammenscheibe eine sich ihr halb anschmiegende rothglühende Röhre auf, welche aus kreisförmig und gleichzeitig spiralförmig umhergewirbelten Kohlentheilchen gebildet ist. Nur der unteren Peripherie der Scheibe schmiegt sich diese Röhre an, dann steigen die glühenden Partikelchen, ihre spiralförmige Bewegung noch eine Strecke fortsetzend, ziemlich senkrecht in mehr und mehr geradlinigen Bahnen auf. Wenn ich mich nicht täusche, so drehen sich die Theilchen an der einen Seite umgekehrt als an der anderen, und zwar wie der Zeiger einer Uhr rechts, wenn man hinter dem oberen Brenner steht und von oben in die Röhre sieht. Die letztere ist übrigens nicht überall gleich weit; an den Enden beträgt ihr Durchmesser 5 bis 6 mm etwa; an ihrer Mitte ist sie mehr abgeplattet und verjüngt. Die Erscheinung verschwindet zeitweise, weil die Flammen niemals vollständig ruhig brennen, kehrt aber immer wieder zurück, sofern nur die richtige Anordnung gewonnen ist. Bemerkenswerth ist, dass bei Eintritt der Erscheinung der brummende Ton, welcher bei ähnlicher Stellung der Brenner ge-

wöhnlich ist, urplötzlich verstummt. Ein Anflug der Erscheinung, sich kennzeichnend durch ein sporadisches Aufwirbeln glühender Theilchen, tritt auch schon bei weniger exacter Einstellung der Brenner ein.

Eine andere Erscheinung betrifft die Flamme eines gewöhnlichen Brenners, wenigstens finde ich sie bei einer solchen am auffallendsten ausgebildet. Man nehme einen einfachen Bunsen'schen Brenner und verschliesse die Zuglöcher mittelst Watte oder Kork. Beobachtet man die Flamme alsdann, wenn sie 100 bis 150 mm hoch brennt, genau, so wird man sie überall von dunklen horizontalen Schichten durchsetzt finden, aber weniger den mittleren, mehr ruhig brennenden Kegel, als die Flamme, so weit sie sich um ihn oder oberhalb desselben befindet. Die dunklen Stellen erscheinen ebenso dick als die hellen, doch meine ich, dass sich diese nach dem Saume der Flamme verjüngen oder jene dorthin verstärken. Nach ungefährer Schätzung dürfte die mittlere Dicke für die gegebenen Verhältnisse etwa 1 bis 2 mm betragen. Die Erscheinung ist zeitweise, je nach dem Flackern der Flamme, sehr schwach, zuweilen aber so deutlich, dass sie leicht wahrgenommen wird. Am besten sehe ich sie, wenn ich die Flamme durch eine Scheibe bläulichen Glases betrachte. Man möchte geneigt sein, die Ursache der Entstehung auf Vibrationen des ausfliessenden Gases zurückzuführen. Hierfür spricht freilich die Regelmässigkeit der Abstände der Schichten, aber dagegen spricht, dass sie sich nach dem Flammensaume hin verstärken, resp. verjüngen. Vielleicht gehören sie mehr der inneren Natur der Flamme an, da sich bei ungemischtem Gase der Verbrennungsprocess voraussichtlich complicirter gestalten muss.

Berichtigungen.

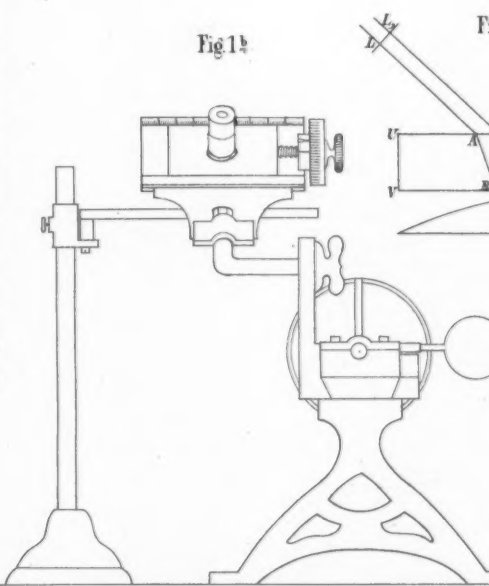
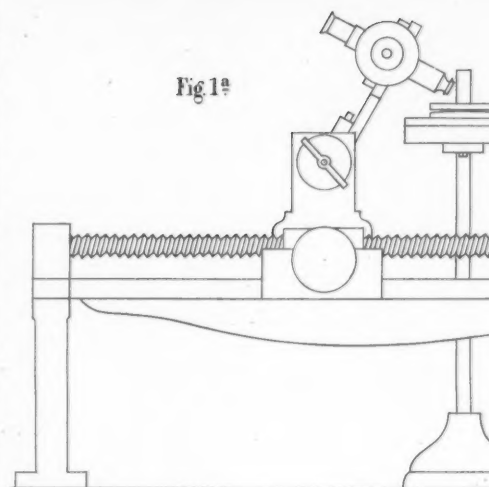
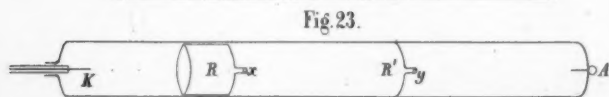
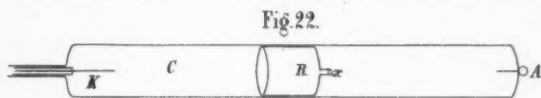
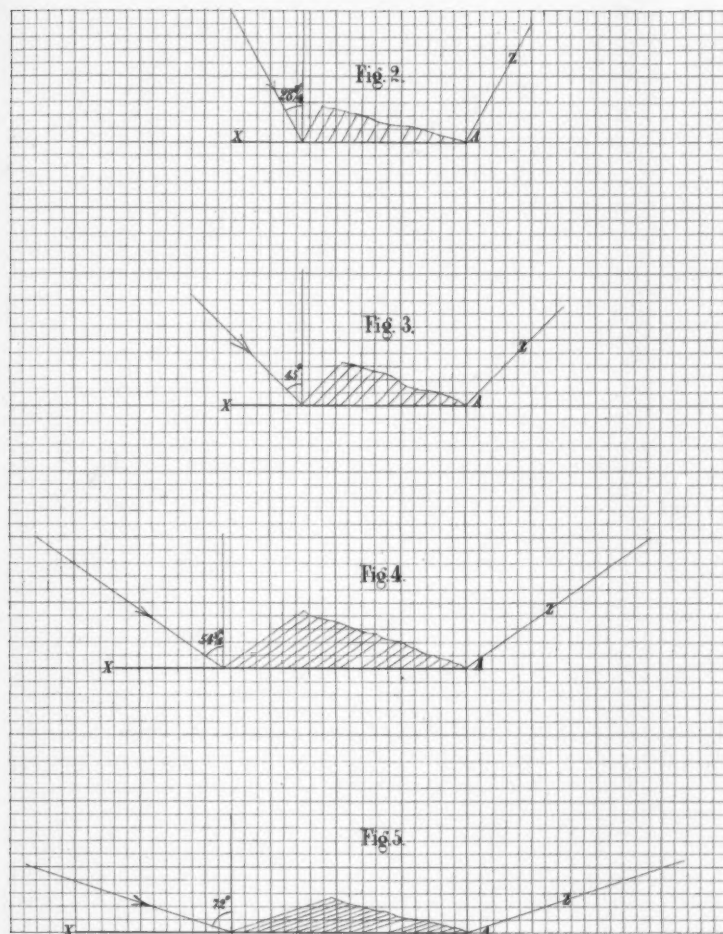
Beetz, p. 291 Z. 6 v. o. „dieselbe zugleich“ statt „B“.

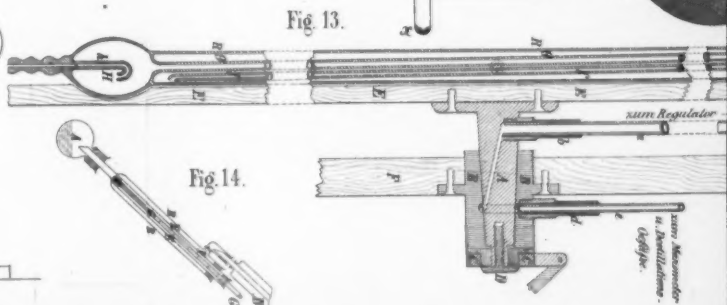
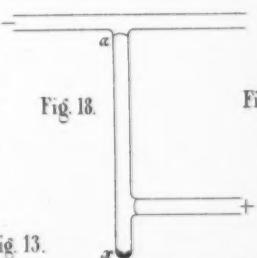
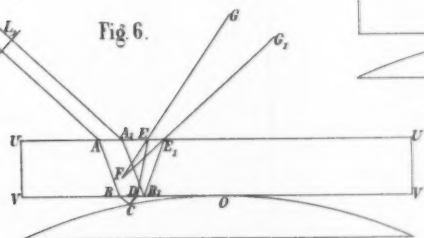
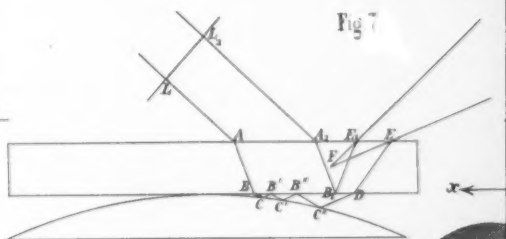
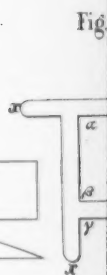
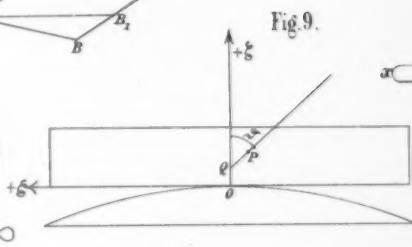
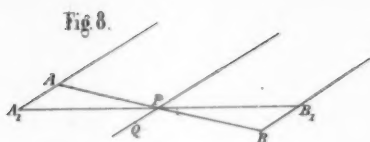
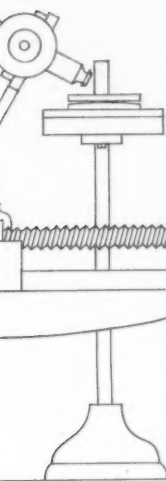
„ 291 „ 16 v. o. „A“ statt „B“.

„ 291 „ 18 v. o. „B“ statt „A“.

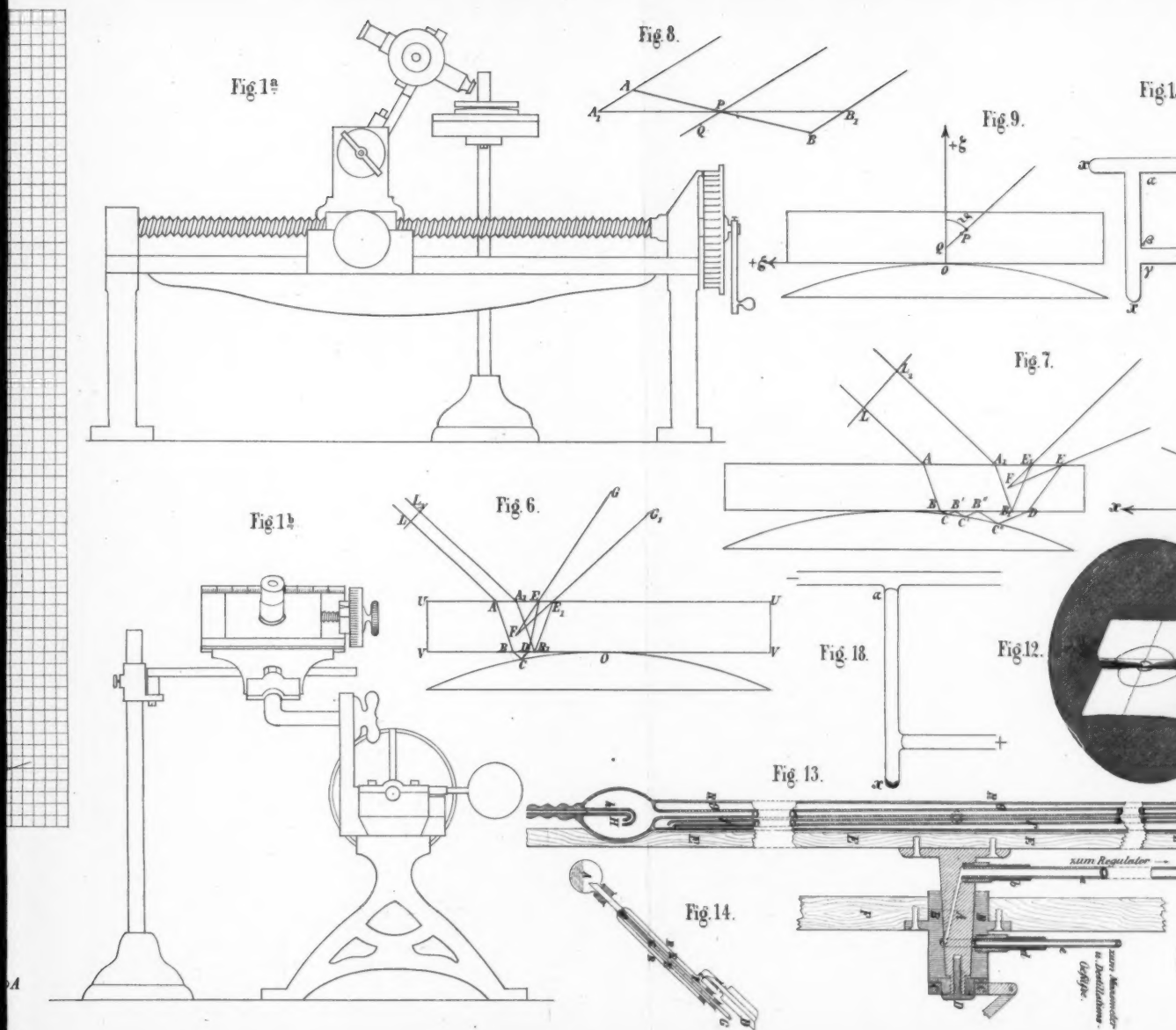
Fromme, „ 399 u. flgde. ist statt „Fig. 4“: „Fig. 2“, statt „Fig. 5“: „Fig. 3“ und statt „Fig. 6“: „Fig. 4“ zu lesen.

Er-
Auf-
niger
ge-
sol-
ein-
öcher
umme
wird
urch-
bren-
oder
einen
diese
orthin
ttlere
betra-
eckern
, dass
h sie,
es be-
ehung
ühren.
stände
h dem
lleicht
la sich
oraus-

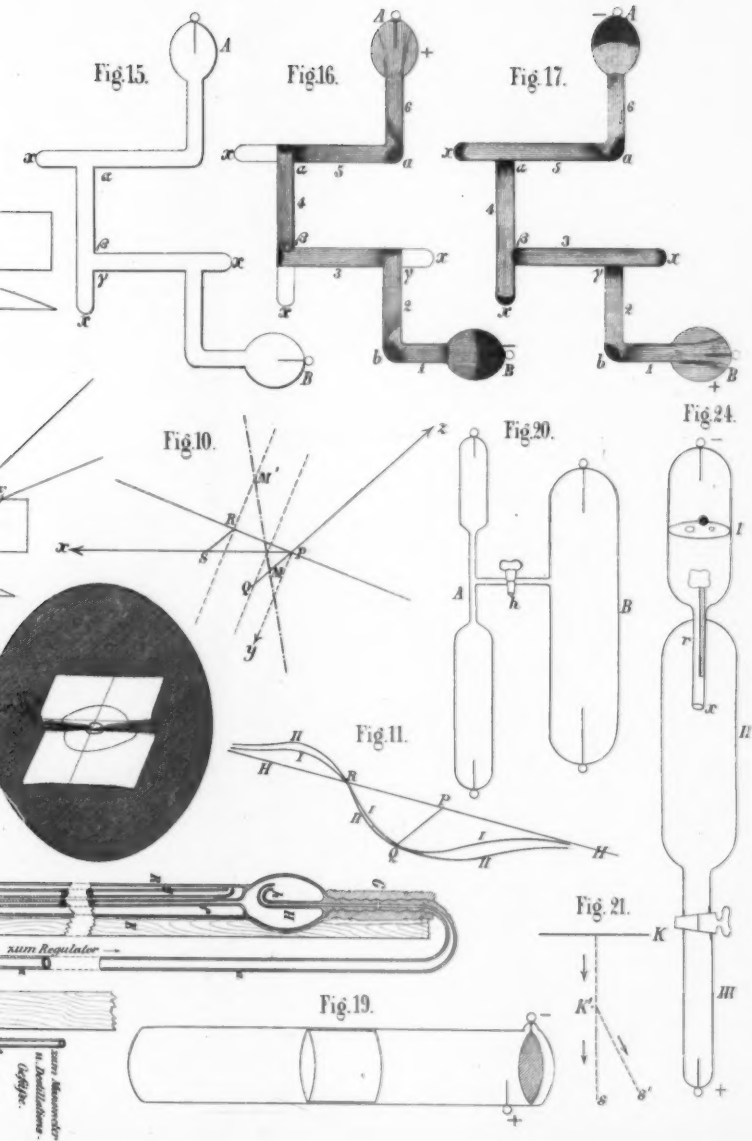




gerin Fig.1-12. Schumann Fig.13-14. Goldstein Fig.15-24.



Sohncke und Wangerin Fig. 1-12. Schumann Fig. 13-14. Goldstein Fig. 15-24.



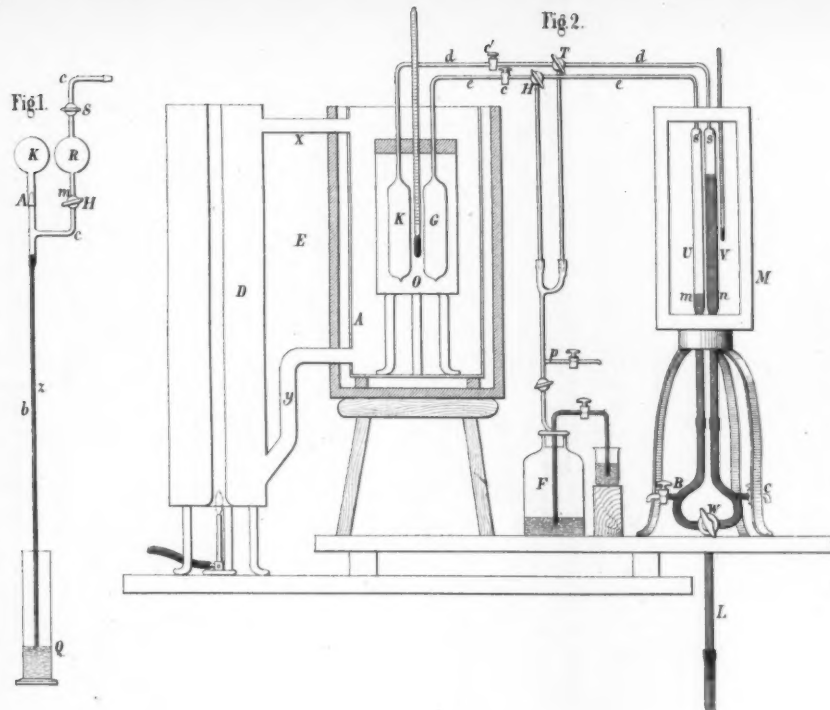
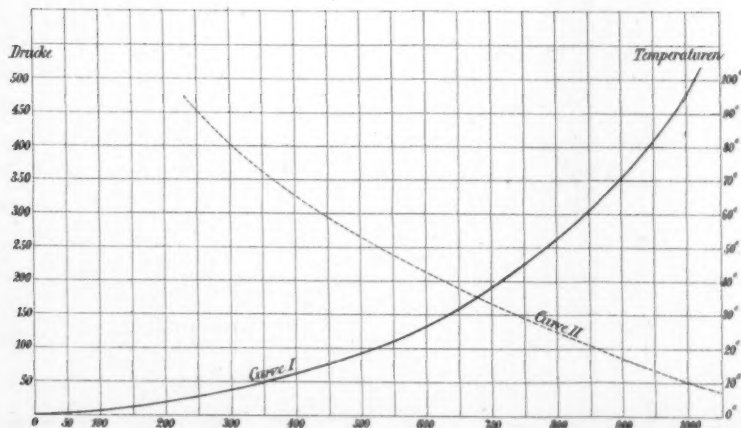


Fig. 3.



Lith. Anst. v. C. Ernst, Leipzig.

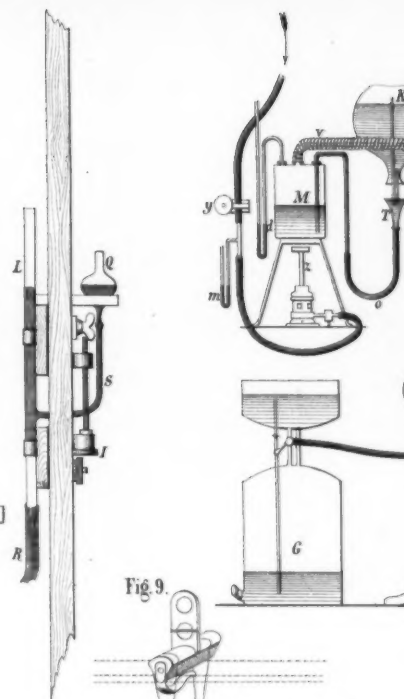


Fig. 9.

Fig. 10.

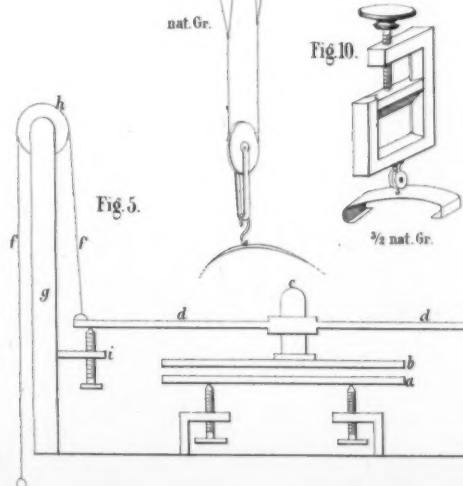


Fig. 5.

Chappuis Fig. 1-3. Lecher und Pernter Fig. 4. S.

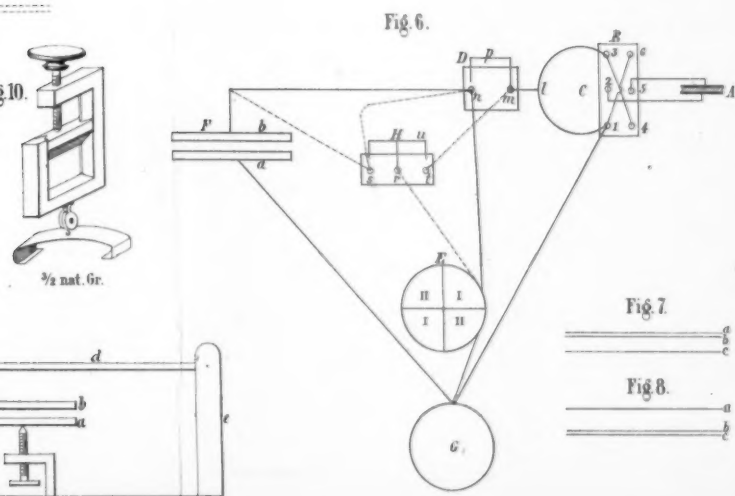
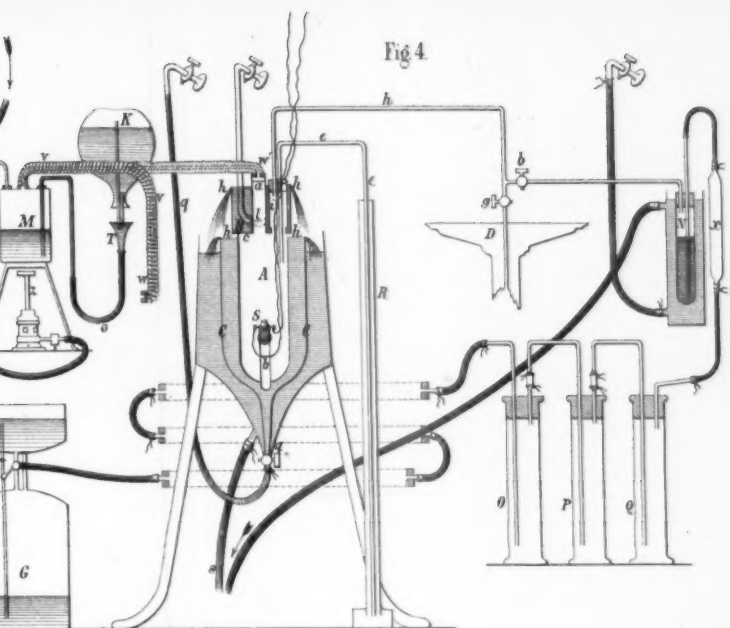


Fig. 1.

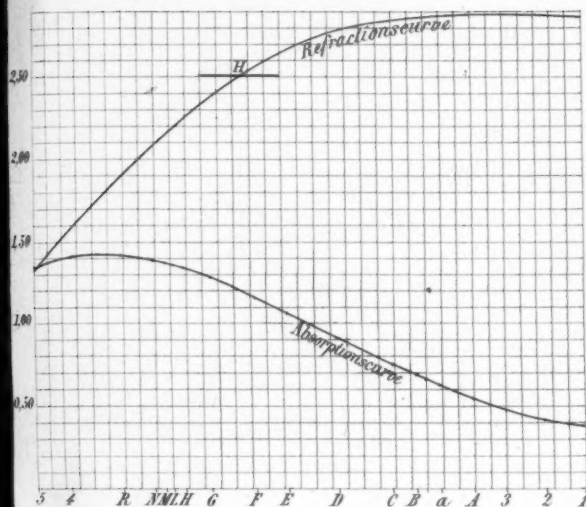


Fig. 2.

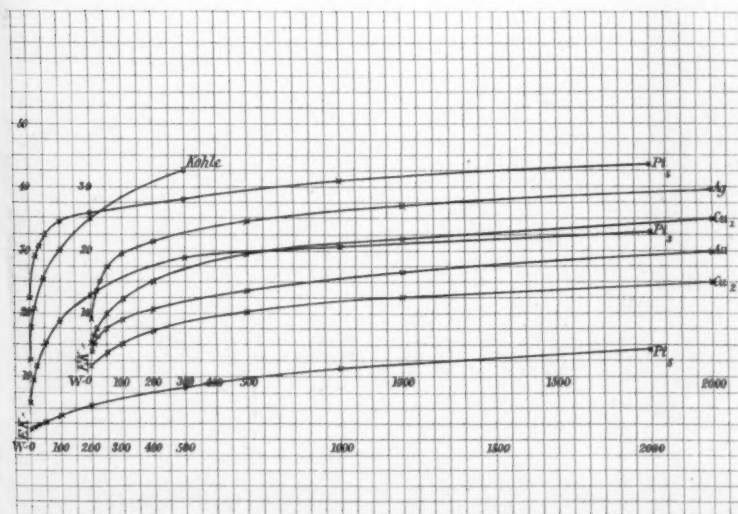


Fig. 5.

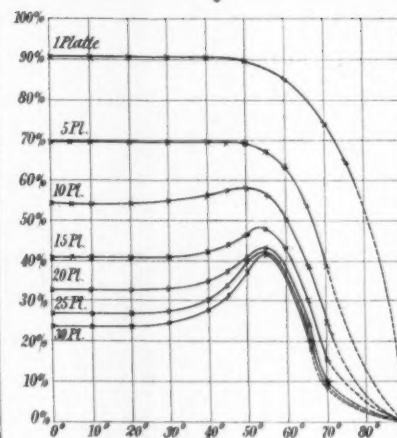


Fig. 6.

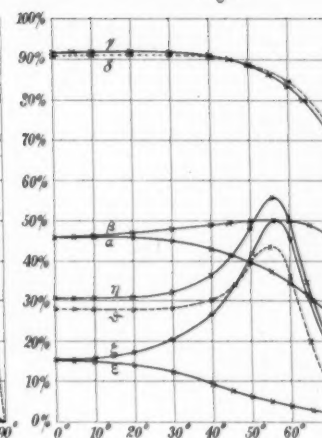


Fig. 4.

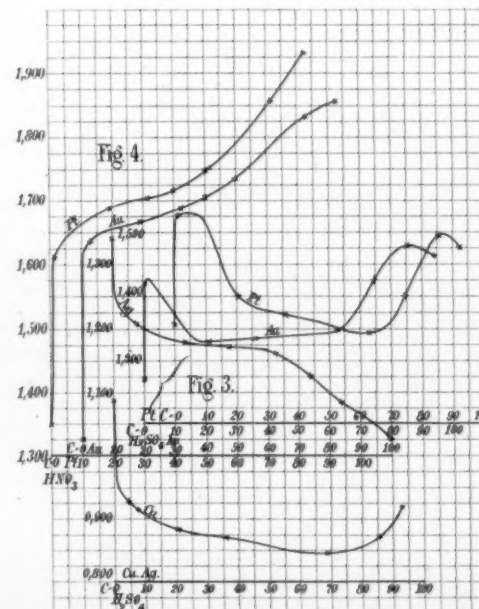
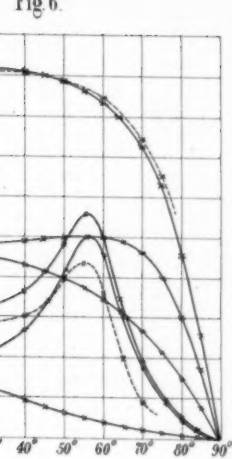


Fig. 3.

Fig 6.



cm
0
50
100
Kassab zu Fig 7a 8

Fig 7.

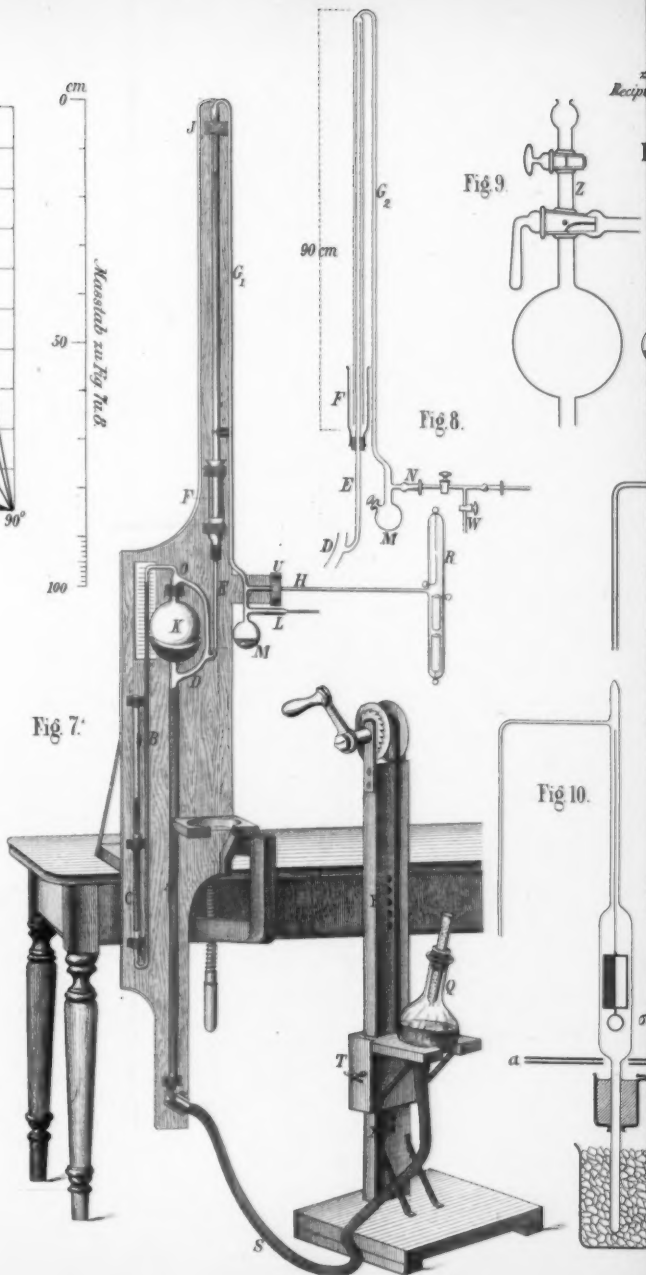
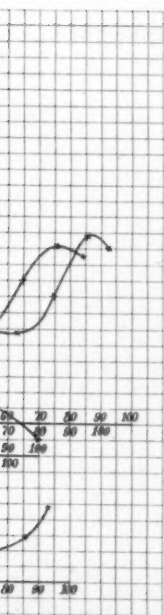
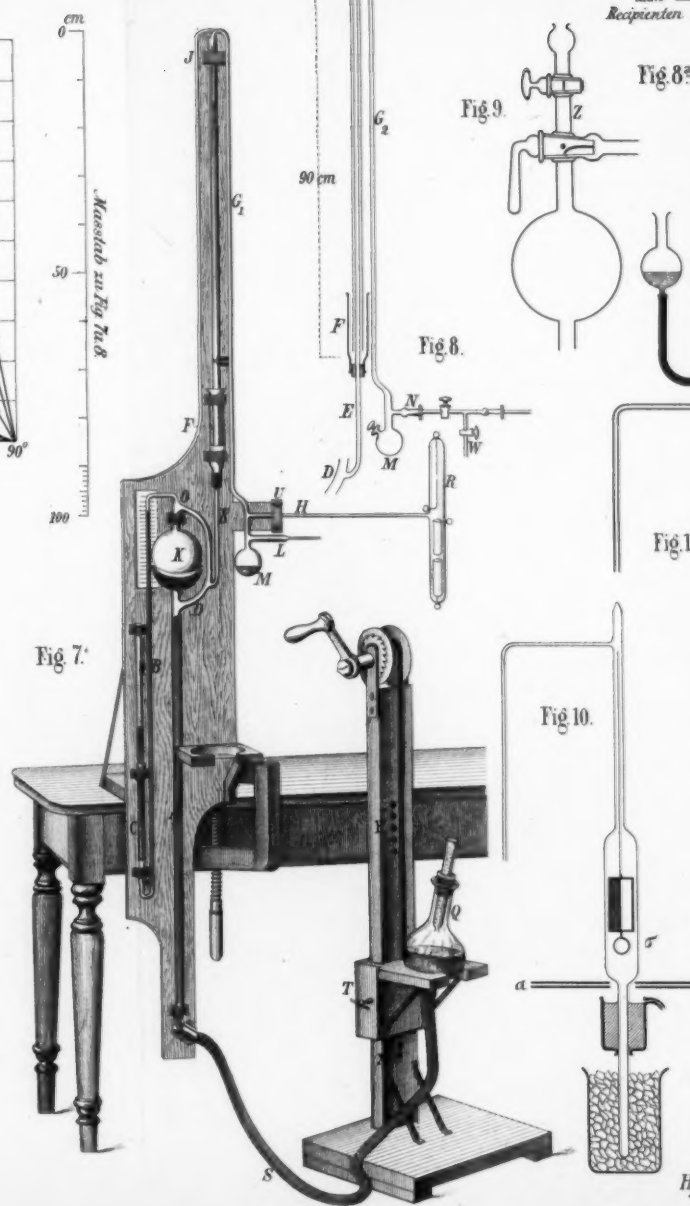
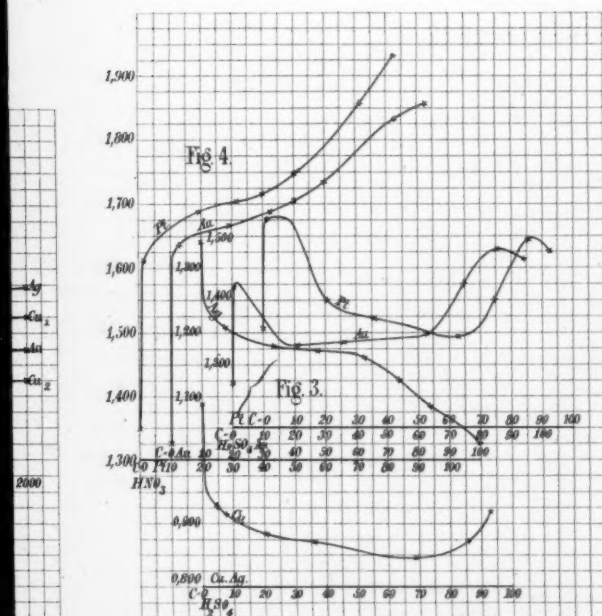
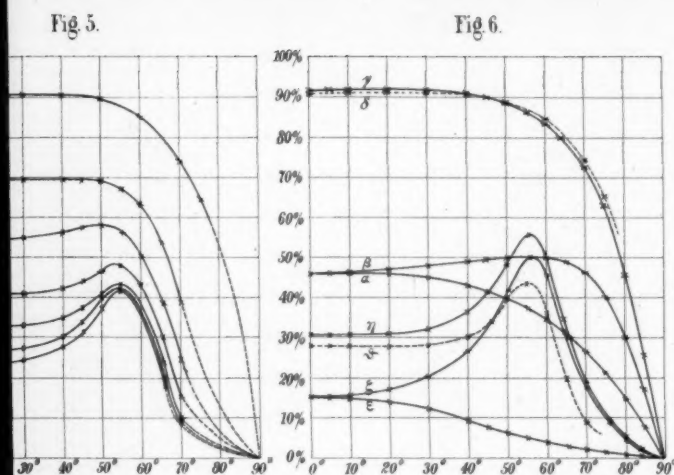


Fig 9.

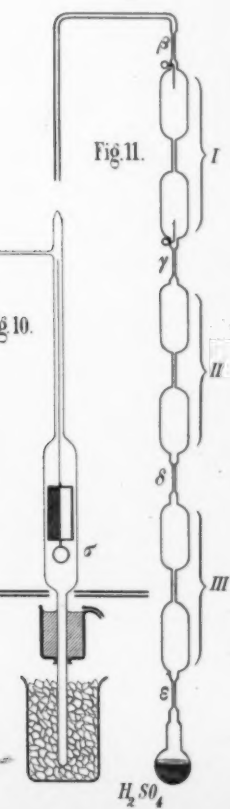
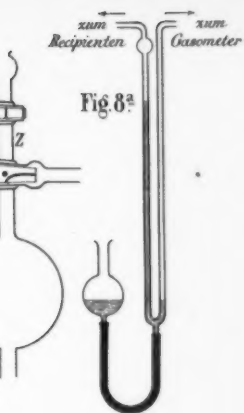
Fig 8.

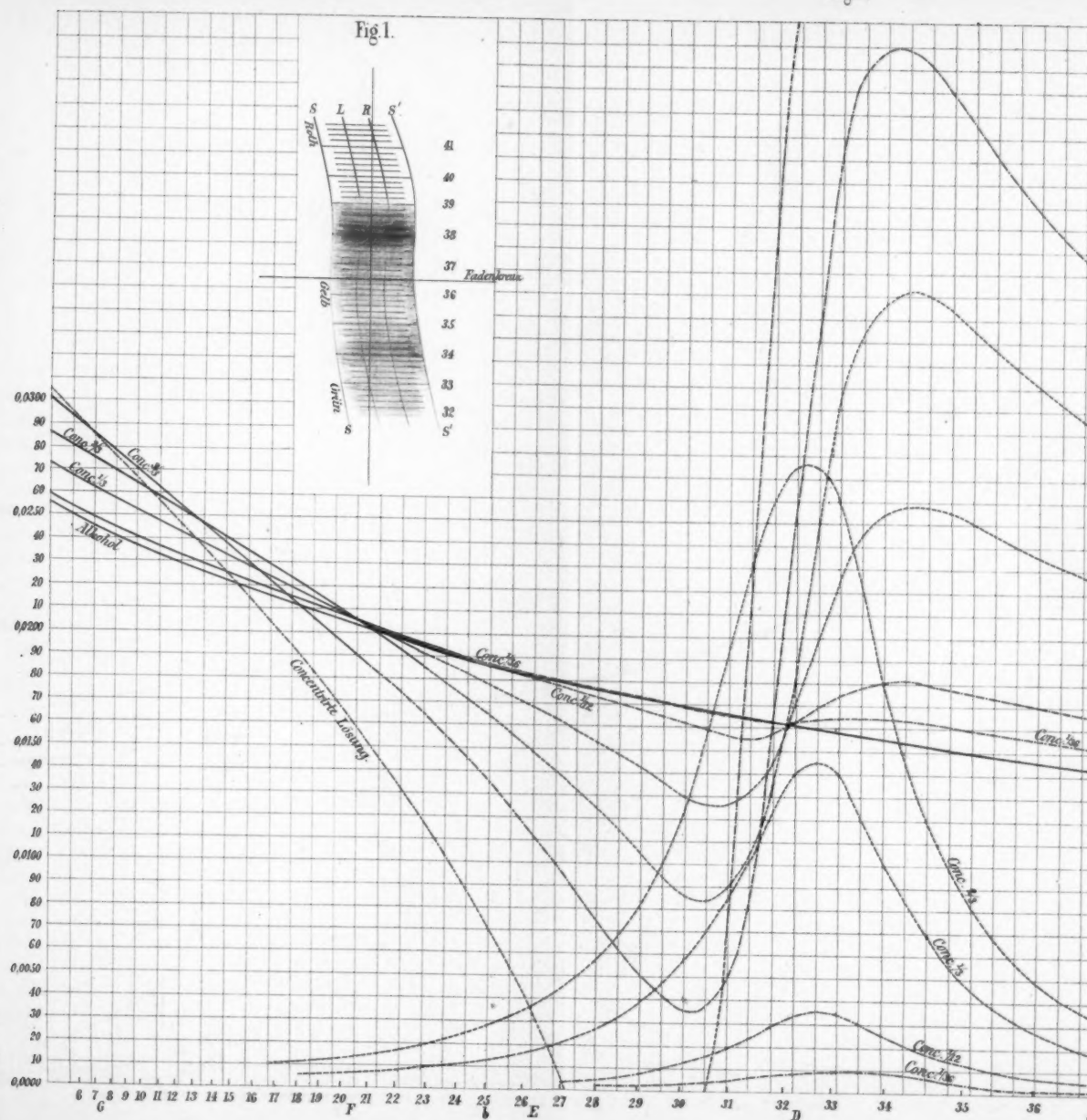
Fig 10.



Ketteler Fig.1. Fromme Fig.2-4. Erhard Fig.5-6. Haagen Fig.7-11.

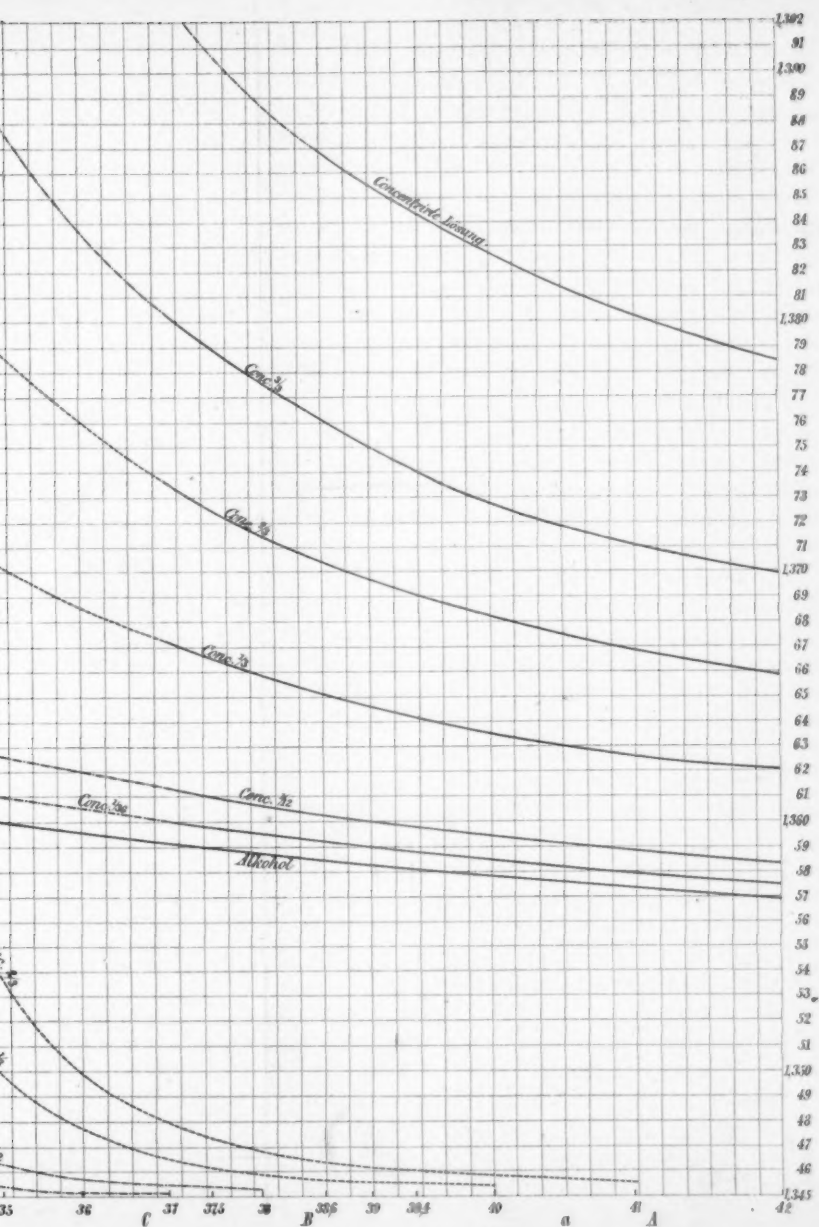
Taf. III.





Ketteler Fig 1-2.

Taf. IV.



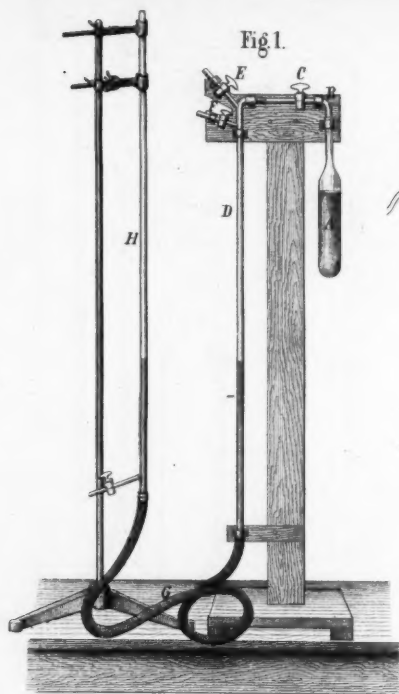


Fig. 1.

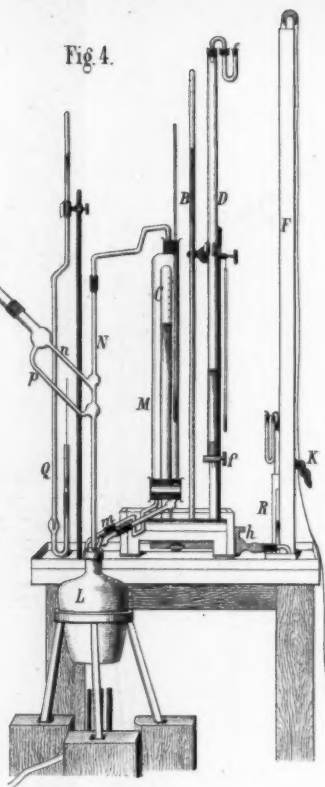


Fig. 4.

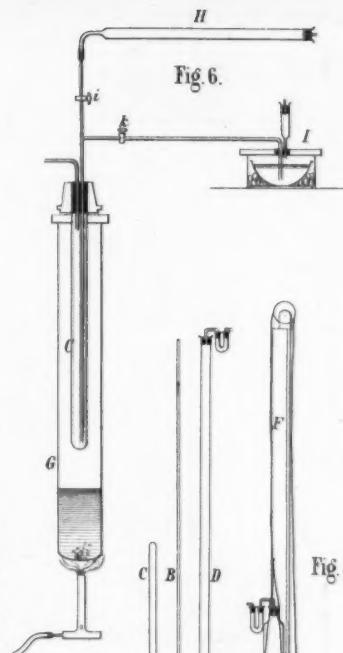


Fig. 6.

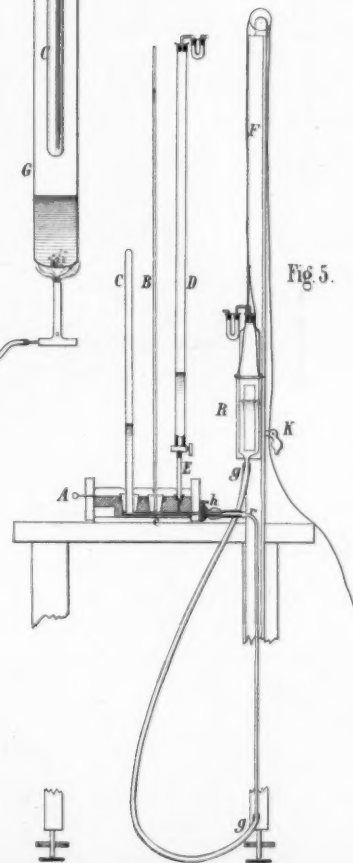


Fig. 5.

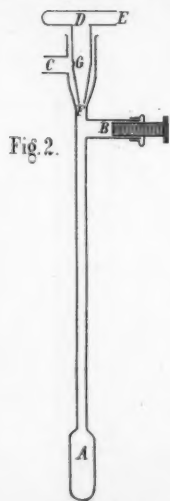


Fig. 2.

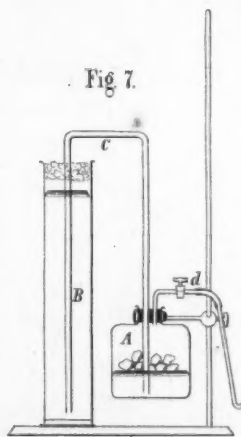


Fig. 7.

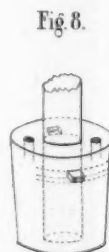


Fig. 8.

Fig. 9.



Fig 3.

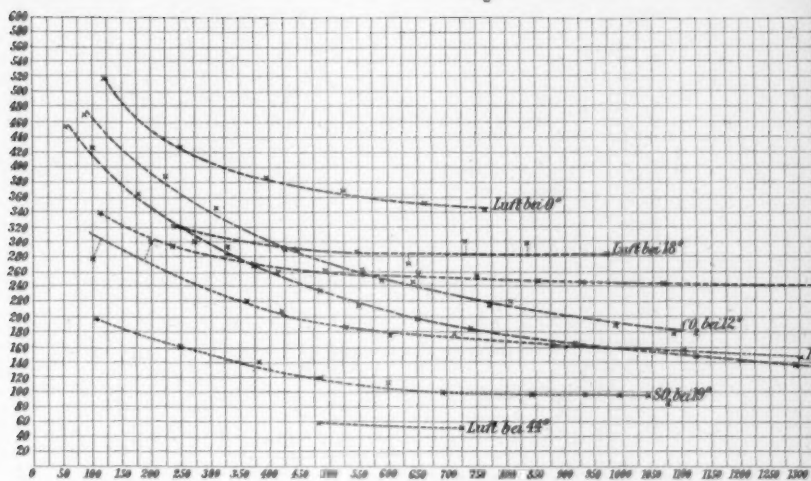


Fig 10.

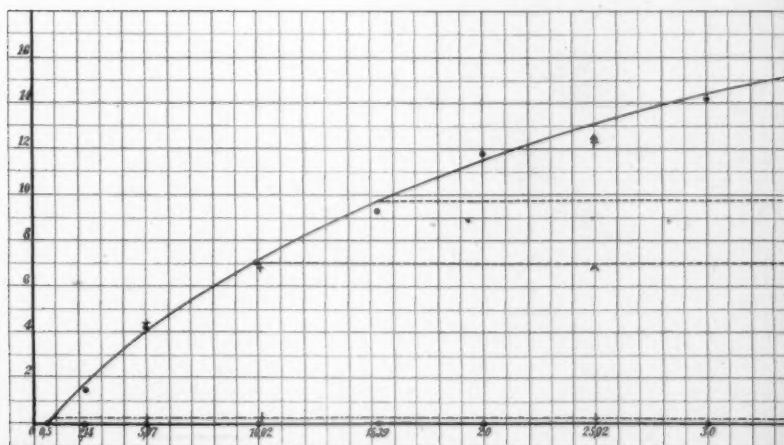


Fig 10.

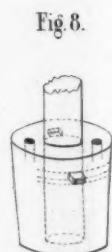
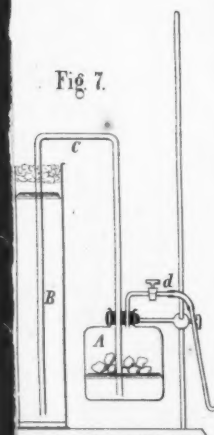
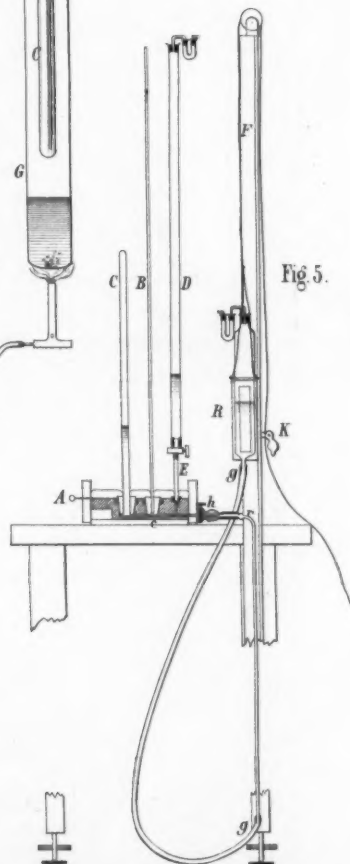
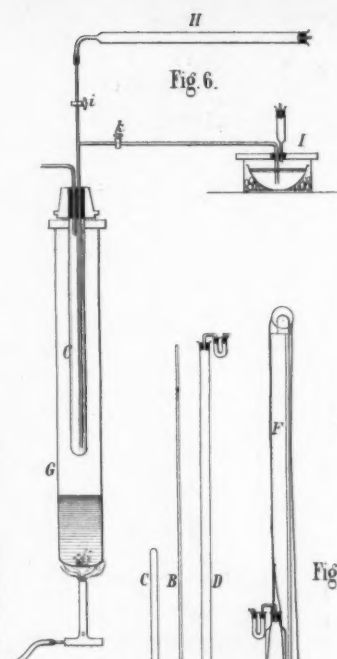
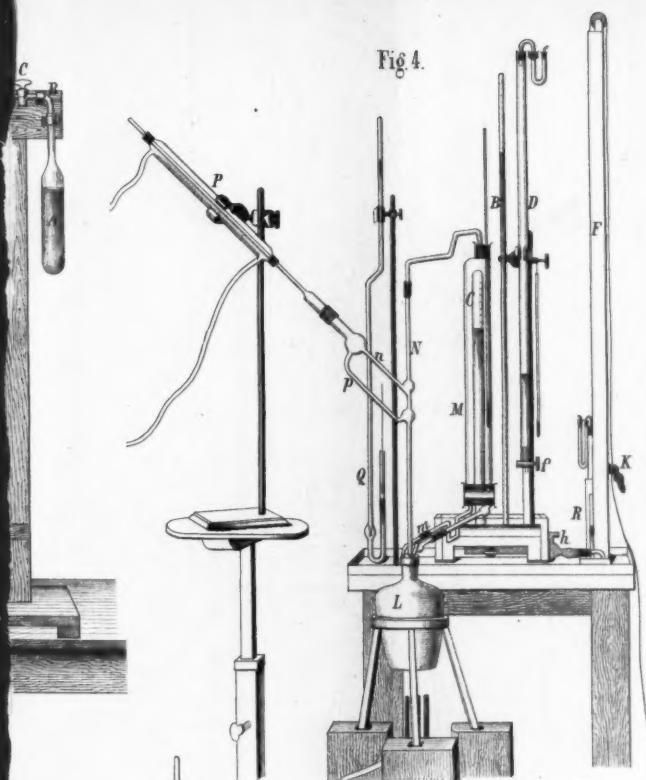
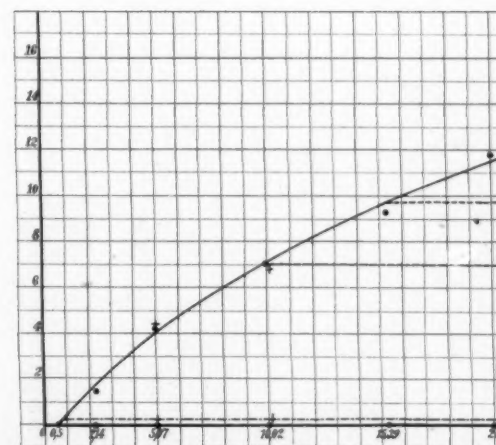
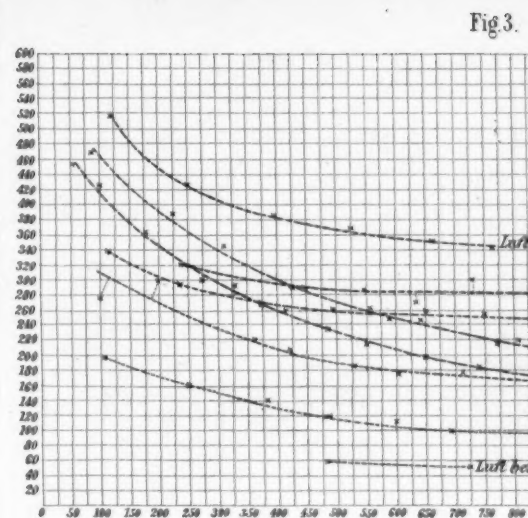


Fig. 9.



Kayser Fig. 1-3. Schoop Fig. 4-9. Kittler Fig. 10.

Fig 3.

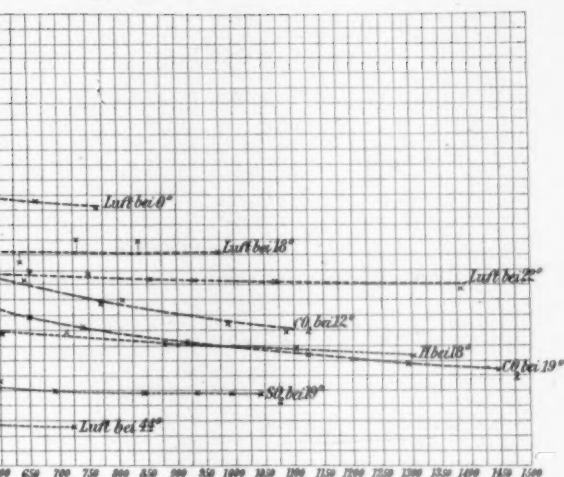
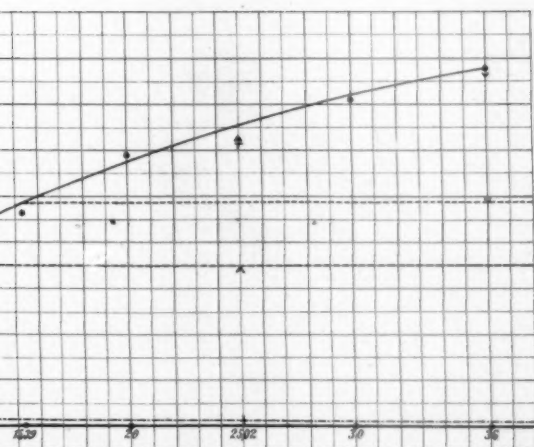
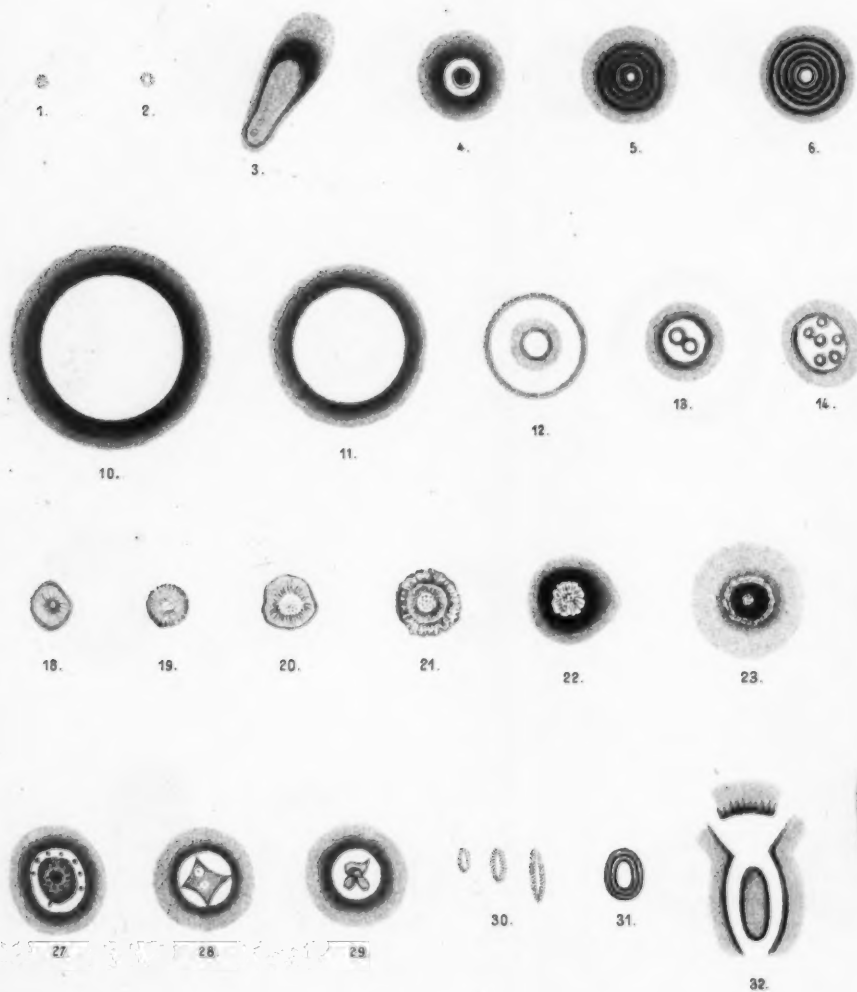
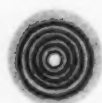


Fig 10.







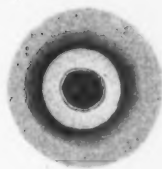
6.



7.



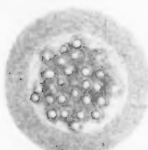
8.



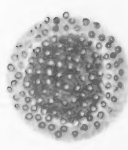
9.



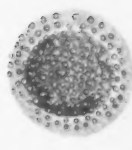
14.



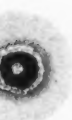
15.



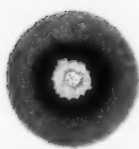
16.



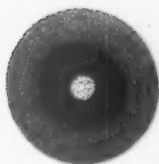
17.



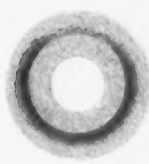
23.



24.



25.



26.



32.



33.



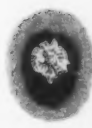
34.



35.



36.



37.